

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 695 034**

51 Int. Cl.:

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

C09B 23/14 (2006.01)

C09B 26/04 (2006.01)

C09B 62/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.11.2010 PCT/EP2010/067117**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2011 WO11054966**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2010 E 10773361 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 2498748**

54 Título: **Nuevos tintes con unidad de disulfuro heterocíclica, composición de coloración que los comprende, y método de teñido de fibras queratinosas humanas basado en estos tintes**

30 Prioridad:

09.11.2009 FR 0957910

10.11.2009 US 259762 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.12.2018

73 Titular/es:

L'ORÉAL (100.0%)

**14, rue Royale
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**GREAVES, ANDREW y
DAUBRESSE, NICOLAS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 695 034 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Nuevos tintes con unidad de disulfuro heterocíclica, composición de coloración que los comprende, y método de teñido de fibras queratinosas humanas basado en estos tintes

5 La invención se refiere al teñido de materiales queratinosos usando tintes especialmente fluorescentes, que tienen un grupo disulfuro heterocíclico, de la fórmula (I).

Se conoce la coloración de fibras queratinosas, especialmente fibras queratinosas humanas, por teñido directo. El método de teñido directo usado convencionalmente implica aplicar, a las fibras queratinosas, tintes directos, que son moléculas coloreadas y de coloración con una afinidad por las fibras, que les permite difundir, y luego aclarar las fibras.

10 Los tintes directos que se usan convencionalmente son, por ejemplo, tintes de nitrobenzeno, tintes antraquinonoides, tintes de nitropiridina, y tintes azoicos, de xanteno, acridina, azina o triarilmetano.

15 Las coloraciones que resultan del uso de los tintes directos son coloraciones temporales o semipermanentes debido a la naturaleza de las interacciones que unen los tintes directos a la fibra de queratina, y su desorción de la superficie y/o del núcleo de la fibra son responsables de su débil potencia de teñido y su escasa solidez al lavado y a la transpiración.

20 Para aumentar la solidez de los tintes directos, se conoce fijar los tintes directos mediante enlace covalente al pelo. Por ejemplo, se conoce provocar que los tintes con grupos reactivos reaccionen con los restos de cistina o de cisteína que están presentes en números muy grandes en las fibras capilares. También se describen algunos tintes que llevan sal de Bunte y grupos funcionales de isotiouonio, u otros grupos protectores de tiol. Sin embargo, la producción de la forma reactiva del tinte generalmente requiere el uso de medios fuertemente básicos. Además, los grupos funcionales de tiol generalmente se generan en exceso, que hace necesaria una etapa post-neutralizante tras el teñido.

25 Otros tintes de disulfuro conocidos para el teñido de fibras de queratina son derivados de disulfuro de derivados de aminotiofenol. Dichos tintes se describen, por ejemplo, en la patente francesa FR 1 156 407. Estos tintes se pueden usar en condiciones relativamente leves, en presencia de un medio ligeramente reductor o después de un pretratamiento reductor del pelo. Sin embargo, estos tintes pueden causar variaciones del color durante la aplicación.

Otros documentos WO 2005/097051 o EP 1647580 describen tintes de disulfuro de aza-imidazolio para el teñido directo de fibras de queratina.

30 Sin embargo, para la eficaz fijación de estos tintes de disulfuro sobre la superficie de las fibras queratinosas, generalmente es necesario al mismo tiempo, antes o después de la aplicación de los tintes de disulfuro, llevar a cabo el tratamiento con un agente reductor. En general, el uso de tintes directos de disulfuro proporciona un olor pestilente o desagradable, especialmente en presencia del agente reductor.

35 Por tanto, uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar sistemas de teñido directo que hacen posible obtener coloraciones cromáticas y vívidas (intensas) que son muy sólidas, en particular hacia los sucesivos lavados con champú sin un olor desagradable.

Por otra parte, el teñido de fibras queratinosas basándose en estos tintes directos convencionales no produce un aclarado significativo de las fibras queratinosas.

40 El aclarado del color de las fibras queratinosas oscuras hacia tonos más claros, posiblemente modificando el tono de las fibras, es un requisito sustancial.

Convencionalmente, para obtener una coloración más clara, se emplea un proceso de decoloración química. Este proceso implica tratar las fibras queratinosas, tales como el pelo, con un sistema oxidante fuerte, generalmente compuesto de peróxido de hidrógeno solo o en combinación con persales, normalmente en un medio alcalino.

45 Este sistema de decoloración tiene el inconveniente de degradar las fibras queratinosas y alterar sus propiedades cosméticas. De hecho, las fibras tienen una tendencia a volverse ásperas, menos fáciles de desenmarañar, y más débiles. Por último, lugar, el aclarado o la decoloración de las fibras queratinosas con agentes de oxidación es incompatible con los tratamientos para modificar la forma de dichas fibras, particularmente en los tratamientos de alisado del pelo.

50 Otra técnica para el aclarado implica aplicar tintes directos fluorescentes al pelo oscuro. Esta técnica, descrita en particular en los documentos WO 03/028685 y WO 2004/091473, respeta la calidad de la fibra queratinosa en el transcurso del tratamiento. Estos tintes directos fluorescentes, sin embargo, no poseen tenacidad satisfactoria con respecto a los agentes extrínsecos.

Se conoce para el fin de potenciar la remanencia el uso de tintes que contienen cromóforos fluorescentes que se unen entre sí por un espaciador o conector que contiene una función disulfuro (véanse, por ejemplo, los documentos WO 2005/097051, EP 1647580, WO 2006/134043, WO 2006/136617, WO 2007/110533, WO 2007/110534, WO 2007/110535, WO 2007/110537, WO 2007/110542). Sin embargo, para la fijación eficaz de estos tintes de disulfuro sobre la superficie de las fibras queratinosas, generalmente es necesario al mismo tiempo, antes o después de la aplicación de tintes de disulfuro, llevar a cabo un tratamiento con un agente reductor. El uso de cantidades significativas de agentes reductores puede tener el inconveniente de desprender un olor desagradable durante el tratamiento de las fibras queratinosas, de forma que existe una necesidad real de reducir el nivel de agente reductor. Además, generalmente es necesario llevar a cabo un tratamiento oxidativo adicional usando un agente químico de oxidación para fijar los tintes sobre las fibras queratinosas y así potenciar la tenacidad de la coloración.

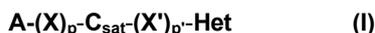
Además, los compuestos fluorescentes que comprenden un heterociclo de disulfuro (A), (B) y (C) (véanse las fórmulas en lo sucesivo) se han usado como ligandos, modificadores de la luminiscencia de semiconductores de puntos cuánticos, y para evaluar el mecanismo de transferencia de energía con el objetivo del "cambio" de la luminiscencia de dichos semiconductores - Australian Journal of Chemistry, 2006, 59(3), 175-178; documento WO 2008/18894, Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(46), 5577-5584. El compuesto (D) se desvela como el ácido 7 en Analyst, 2009, 134, 549-556. Estos compuestos fluorescentes no se han usado para fines cosméticos.

El objetivo de la presente invención es proporcionar nuevos sistemas para aclarar y teñir materiales queratinosos, especialmente materiales queratinosos oscuros, y más particularmente fibras queratinosas humanas, tales como el pelo, que son poderosos y duraderos y que no necesitan automáticamente un tratamiento reductor en las fibras.

En particular, es un objetivo de la invención proporcionar sistemas de teñido directo que producen efectos de aclarado, especialmente en fibras queratinosas naturalmente o artificialmente oscuras, que son perseverantes en la exposición a lavados sucesivos con champú, que no degradan las fibras queratinosas y que no alteran sus propiedades cosméticas.

Es otro objetivo de la invención teñir los materiales queratinosos de una forma que sea cromática y sea remanente hacia exposiciones extrínsecas. La invención también tiene como objetivo proporcionar compuestos que tiñen las fibras queratinosas, tales como el pelo, con una baja selectividad de teñido entre la raíz y la punta, tanto en fibras naturales como en fibras permanentes.

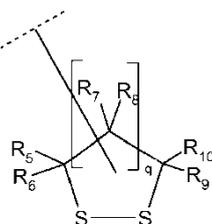
Estos objetivos se alcanzan con la presente invención, que proporciona un método de teñido y/o aclarado de materiales queratinosos, particularmente fibras queratinosas oscuras, en el que dichos materiales han aplicado a ellas una composición de coloración apropiada que comprende uno o más tintes, especialmente tintes fluorescentes, que contienen un grupo disulfuro heterocíclico, de la fórmula (I) a continuación:



sales de ácido orgánico o inorgánico, isómeros ópticos y sus isómeros geométricos, y sus solvatos tales como los hidratos;

en cuya fórmula (I):

- **A** representa un radical que contiene al menos un cromóforo catiónico o no catiónico especialmente dicho cromóforo es fluorescente;
- **Het** representa un radical de disulfuro heterocíclico tal como el de la fórmula (II) que se conecta al resto de la molécula por uno de los sustituyentes R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ o R₁₀, o dicho radical se conecta al resto de la molécula directamente por uno de los átomos de carbono del radical heterocíclico en la posición alfa o beta o, cuando q es 2 o 3, en la posición gamma, en cuyo caso uno de los sustituyentes R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ o R₁₀ está ausente:



(II)

en cuya fórmula (II):

- **R₅, R₆, R₉ y R₁₀**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado de: i) alquilo (C₁-C₈), ii) arilo, iii) hidroxilo, iv) (di)(alquil) (C₁-C₈)amino, v) alcoxi (C₁-C₈),

vi) (poli)hidroxialquilo (C₁-C₈), vii) (di)(alquil) (C₁-C₈)aminoalquilo (C₁-C₈), viii) carboxilo, ix) carboxialquilo (C₁-C₃), x) (di)(alquil) (C₁-C₈)aminocarbonilalquilo (C₁-C₈), y xii) (alquil) (C₁-C₈)carbonil(alquil) (C₁-C₈)aminoalquilo (C₁-C₈);

5 ▪ **R₇** y **R₈**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado de: i) alquilo (C₁-C₈), ii) arilo, iii) hidroxilo, iv) (di)(alquil) (C₁-C₈)amino, v) alcoxi (C₁-C₈), vi) (poli)hidroxialquilo (C₁-C₈), vii) (di)(alquil) (C₁-C₈)aminoalquilo (C₁-C₈), viii) carboxilo, ix) carboxialquilo (C₁-C₈), x) (di)(alquil) (C₁-C₈)aminocarbonilalquilo (C₁-C₈), y xii) (alquil) (C₁-C₈)-carbonil(alquil) (C₁-C₈)aminoalquilo (C₁-C₈); particularmente, **R₇** y **R₈** se seleccionan de un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo (C₁-C₄) tal como metilo;

10 ▪ **q** representa un número entero entre 1 y 3 ambos incluidos, particularmente entre 1 y 2; con la condición de que cuando **q** sea 2 o 3, los grupos **R₇** y **R₈** pueden ser idénticos o diferentes entre sí;

preferentemente **q** es 1; y más particularmente todos los sustituyentes **R₁** a **R₆** representan un átomo de hidrógeno;

15 ➤ **X** y **X'**, que son idénticos o diferentes, representan:

◦ una cadena de hidrocarburo C₁-C₃₀ saturada o insaturada, lineal o ramificada, que está opcionalmente interrumpida y/u opcionalmente terminada en uno o ambos de sus extremos por uno o más grupos divalentes o sus combinaciones seleccionados de:

20 - -N(R)-; -N⁺(R)(R')-, Q⁻; -O-; -S-; -C(O)-; -S(O)₂-, donde R y R', que son idénticos o diferentes, se seleccionan de un átomo de hidrógeno y un radical alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo y aminoalquilo, y Q⁻ representa un contraión aniónico;

- un radical (hetero)cíclico condensado o no condensado, saturado o insaturado, aromático o no aromático, que opcionalmente comprende uno o más heteroátomos idénticos o no idénticos y opcionalmente sustituidos;

25 ◦ un grupo divalente o su combinación seleccionado de: -N(R)-; -N⁺(R)(R')-, Q⁻; -O-; -S-; -C(O)-; -S(O)₂-, donde R, R' y Q⁻ son como se han definido anteriormente;

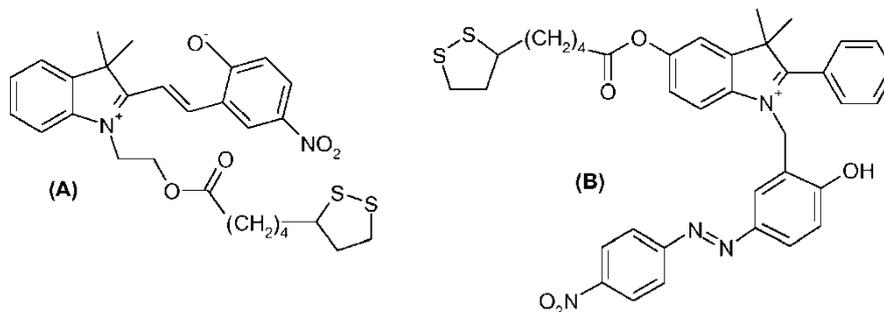
preferentemente el grupo o grupos divalentes o sus combinaciones se seleccionan de -O-; -N(R)-; -C(O)-, donde R se selecciona de un átomo de hidrógeno y un radical alquilo C₁-C₄;

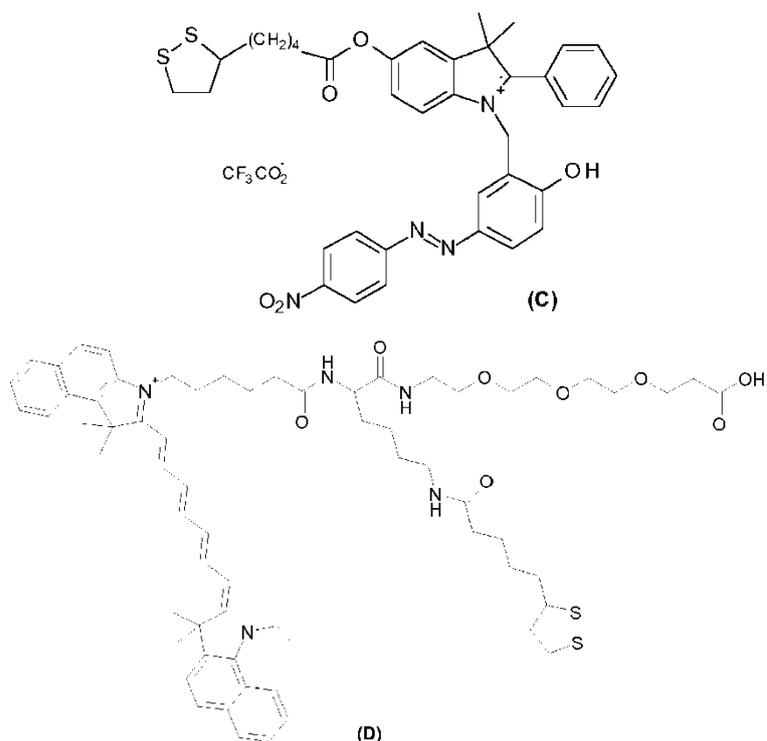
➤ **p** y **p'**, que son idénticos o diferentes, representan un número entero 0 o 1; y

30 ➤ **C_{sat}** representa una cadena de alquileo C₁-C₁₈ opcionalmente cíclica, opcionalmente sustituida, lineal o ramificada.

Otro objeto de la invención se refiere a tintes que contienen un grupo de disulfuro heterocíclico, de la fórmula (I), especialmente a tintes fluorescentes que contienen un grupo de disulfuro heterocíclico de la fórmula (I), como se ha definido anteriormente, donde **Het** representa un radical de disulfuro heterocíclico de la fórmula (II) como se ha definido anteriormente, el radical **A** de la fórmula (I) contiene al menos un radical catiónico que es llevado por o incluido en al menos uno de los cromóforos y con la condición de que:

- 35 - el compuesto de la fórmula (I) no pueda comprender el cromóforo fluorescente riboflavina-5-monofosfato (**A**);
- el compuesto de la fórmula (I) no pueda comprender el cromóforo fluorescente (**A**) que representa un grupo indol-3-ilo o 5-metoxiindol-3-ilo; y
- 40 - el compuesto de la fórmula (I) no pueda representar los compuestos (**A**), (**B**), (**C**) o (**D**):





donde **(B)** se combina o no se combina con un punto cuántico de núcleo-cubierta de CdSe-ZnS, CdTe-ZnS, CdSe-ZnSe o CdTe-ZnSe; **(C)** se combina o no se combina con un punto cuántico de núcleo-cubierta de CdSe-ZnS.

5

Es otro objeto de la invención una composición de coloración que comprende, en un medio cosmético apropiado, al menos un tinte que contiene un grupo de disulfuro heterocíclico de la fórmula **(I)**, especialmente al menos un tinte fluorescente que contiene un grupo de disulfuro heterocíclico de la fórmula **(I)**, donde **Het** representa un radical de disulfuro heterocíclico de la fórmula **(II)** como se ha definido anteriormente, el radical **A** de la fórmula **(I)** contiene al menos un radical catiónico que es llevado por o incluido en al menos uno de los cromóforos y con la condición de que:

10

- el compuesto de la fórmula **(I)** no pueda comprender el cromóforo fluorescente riboflavina-5-monofosfato **(A)**;
- el compuesto de la fórmula **(I)** no pueda comprender el cromóforo fluorescente **(A)** que representa un grupo indol-3-ilo o 5-metoxiindol-3-ilo; y
- el compuesto de la fórmula **(I)** no pueda representar los compuestos **(A)**, **(B)**, **(C)** o **(D)** como se ha definido anteriormente donde **(B)** se combina o no se combina con un punto cuántico de núcleo-envoltura de CdSe-ZnS, CdTe-ZnS, CdSe-ZnSe o CdTe-ZnSe; **(C)** se combina o no se combina con un punto cuántico de núcleo-envoltura de CdSe-ZnS.

15

20

El método de la invención produce una coloración visible en materiales queratinosos, incluso materiales queratinosos oscuros, especialmente fibras queratinosas humanas, particularmente el pelo, sin degradar dicho material, siendo la coloración remanente hacia los lavados con champú, hacia exposiciones comunes (sol, transpiración) y hacia otros tratamientos del pelo, incluso en ausencia de agente reductor. El método de la invención también produce un aclarado de los materiales queratinosos tales como las fibras queratinosas, particularmente las fibras queratinosas oscuras, y más particularmente el pelo oscuro.

25

Además, los tintes de la invención son estables a los agentes de oxidación, y tienen solubilidad satisfactoria en los medios de coloración cosméticos. Estos tintes prolongan el intervalo colorístico a amarillos y naranjas, a rojo, violeta y azul. Tras la aplicación a fibras queratinosas, los tintes de la fórmula **(I)** tiñen los materiales queratinosos de un modo que es cromático y remanente hacia exposiciones extrínsecas, con una selectividad por el bajo teñido entre la raíz y la punta, y en diferentes tipos de fibras.

30

Para los fines de la invención, un material queratinoso oscuro es uno que tiene una claridad L^* con un número en el sistema C.I.E. $L^*a^*b^*$ inferior o igual a 45 y preferentemente inferior o igual a 40, donde $L^*=0$ es equivalente a negro y $L^*=100$ a blanco.

Para los fines de la invención, pelo naturalmente o artificialmente oscuro es pelo cuyo nivel de tono es inferior o igual a 6 (rubio oscuro) y preferentemente inferior o igual a 4 (marrón castaño).

El aclarado del pelo se evalúa por el cambio en el "nivel de tono" antes y después de la aplicación del compuesto de la fórmula (I). El concepto de "tono" se basa en la clasificación de matices naturales, separando un tono cada matiz de su precursor o sucesor inmediato. Esta definición y la clasificación de los matices naturales se conocen bien por los profesionales del cuidado capilar, y se publican en "Science des traitements capillaires" por Charles ZVIAK, 1988, publicado por Masson, pp. 215 y 278.

Los niveles de tono oscilan desde 1 (negro) hasta 10 (rubio muy claro), con una unidad correspondiente a un tono; cuanto más alto sea el número, más claro es el matiz.

Para los fines de la invención, el pelo decolorado es pelo cuyo nivel de tono es mayor que 4 (marrón castaño) y preferentemente superior a 6 (rubio oscuro).

Una forma de medir el efecto de aclarado conferido al pelo después de la aplicación de los tintes fluorescentes de la invención es utilizar el fenómeno de la reflectancia del pelo que se hace como sigue:

- Se muestra interés en los niveles de rendimiento de la reflectancia del pelo cuando se irradia con luz visible en el intervalo de longitud de onda desde 400 hasta 700 nanómetros.

- Entonces se comparan las curvas de reflectancia en función de la longitud de onda para el pelo tratado con la composición de la invención y para el pelo no tratado.

- La curva correspondiente al pelo tratado debe mostrar una reflectancia en el intervalo de longitud de onda desde 500 hasta 700 nanómetros que es superior a la curva correspondiente al pelo no tratado.

- Esto significa que, en el intervalo de longitud de onda desde 500 hasta 700 nanómetros, existe al menos una sección donde la curva de reflectancia correspondiente al pelo tratado es superior a la curva de reflectancia correspondiente al pelo no tratado. El término "más alto" pretende significar una diferencia de al menos 0,05 % en la reflectancia, preferentemente de al menos 0,1 %. De todas formas, puede haber, en el intervalo de longitud de onda desde 540 hasta 700 nanómetros, al menos una sección donde la curva de reflectancia correspondiente al pelo tratado es superponible sobre o inferior a la curva de reflectancia correspondiente al pelo no tratado.

Preferentemente, la longitud de onda donde la diferencia está en un máximo entre la curva de reflectancia del pelo tratado y la del pelo no tratado está dentro del intervalo de longitud de onda desde 500 hasta 650 nanómetros, y preferentemente dentro del intervalo de longitud de onda desde 550 hasta 620 nanómetros.

Para los fines de la presente invención, y a menos que se indique lo contrario:

- los radicales "arilo" o "heteroarilo" o el resto arilo o heteroarilo de un radical se pueden sustituir por al menos un sustituyente llevado por un átomo de carbono, seleccionado de:

- un radical alquilo C₁-C₁₆, preferentemente C₁-C₈, opcionalmente sustituido por uno o más radicales seleccionados de los radicales hidroxilo, alcoxi C₁-C₂, (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄, acilamino y amino sustituidos con dos radicales alquilo C₁-C₄ idénticos o diferentes, que opcionalmente llevan al menos un grupo hidroxilo, o formando los dos radicales posiblemente, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende desde 5 hasta 7 miembros, preferentemente 5 o 6 miembros, que se satura o insatura, que se sustituye opcionalmente, y que opcionalmente comprende otro heteroátomo, que puede ser idéntico o diferente de nitrógeno;

- un átomo de halógeno tal como cloro, flúor o bromo;

- un grupo hidroxilo;

- radical alcoxi C₁-C₂;

- un radical (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄;

- un radical amino;

- un radical heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros;

- un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido por un radical alquilo C₁-C₄, preferentemente metilo;

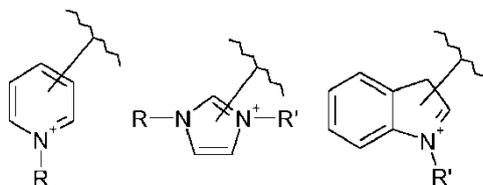
- un radical amino sustituido por una o dos radicales alquilo C₁-C₆ idénticos o diferentes, que llevan opcionalmente al menos:

- i) un grupo hidroxilo,

- 5 ii) un grupo amino opcionalmente sustituido por uno o dos radicales alquilo C₁-C₃ opcionalmente sustituidos, formando dichos radicales alquilo posiblemente, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende desde 5 hasta 7 miembros, que se satura o insatura, que se sustituye opcionalmente, y que opcionalmente comprende al menos otro heteroátomo, que puede o puede no ser diferente de nitrógeno,
- 10 iii) un grupo amonio cuaternario -N⁺R'R''R''', M⁻, para el que R', R'' y R''', que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄; y M⁻ representa el contraión del ácido orgánico o inorgánico o del haluro correspondiente,
- iv) o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros que es opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, y se sustituye opcionalmente por un radical alquilo C₁-C₄, preferentemente metilo;
- un radical acilamino (-N(R)-C(O)R') en el que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente lleva al menos un grupo hidroxilo, y el radical R' es un radical alquilo C₁-C₂;
 - un radical carbamoilo ((R)₂N-C(O)-) en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente lleva al menos un grupo hidroxilo;
 - un radical ácido carboxílico o éster, (-O-C(O)R') o (-C(O)OR'), en el que el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente lleva al menos un grupo hidroxilo, y más particularmente el radical R' es un radical alquilo C₁-C₂;
 - el radical carboxílico puede estar en forma ácida o forma salificada (preferentemente con un metal alcalino o un amonio que está sustituido o sin sustituir);
 - un radical alquilsulfonilamino (R'S(O)₂-N(R)-) en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente lleva al menos un grupo hidroxilo, y el radical R' representa un radical alquilo C₁-C₄ o un radical fenilo;
 - un radical aminosulfonilo ((R)₂N-S(O)₂-) en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente lleva al menos un grupo hidroxilo;
 - un grupo ciano (CN);
 - un grupo polihaloalquilo, preferentemente trifluorometilo (CF₃);
- 30 - el resto cíclico o heterocíclico de un radical no aromático se puede sustituir por al menos un sustituyente llevado por un átomo de carbono y seleccionado de los siguientes grupos:
- hidroxilo,
 - alcoxi C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄,
 - alquilcarbonilamino (RC(O)-N(R')-) en el que el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente lleva al menos un grupo hidroxilo, y el radical R es un radical alquilo C₁-C₂ o radical amino que está sustituido por dos grupos alquilos C₁-C₄ idénticos o diferentes que opcionalmente llevan al menos un grupo hidroxilo, formando dichos radicales alquilo posiblemente, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende desde 5 hasta 7 miembros que se satura o insatura, que se sustituye opcionalmente, y que opcionalmente comprende al menos otro heteroátomo, que puede o puede no ser diferente de nitrógeno;
 - alquilcarboniloxi (RC(O)-O-) en el que el radical R es un radical alquilo C₁-C₄, amino sustituido con dos grupos alquilo C₁-C₄ idénticos o diferentes que opcionalmente llevan al menos un grupo hidroxilo, formando dichos radicales alquilo posiblemente, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende desde 5 hasta 7 miembros que se satura o insatura, que se sustituye opcionalmente, y que opcionalmente comprende al menos otro heteroátomo, que puede o puede no ser diferente de nitrógeno;
 - alcoxicarbonilo (RO-C(O)-) en el que el radical R es un radical alquilo C₁-C₄, amino sustituido con dos grupos alquilo C₁-C₄ idénticos o diferentes que opcionalmente llevan al menos un grupo hidroxilo, formando dichos radicales alquilo posiblemente, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende desde 5 hasta 7 miembros que se satura o insatura, que se sustituye opcionalmente, y que opcionalmente comprende al menos otro heteroátomo, que puede o puede no ser diferente de nitrógeno;

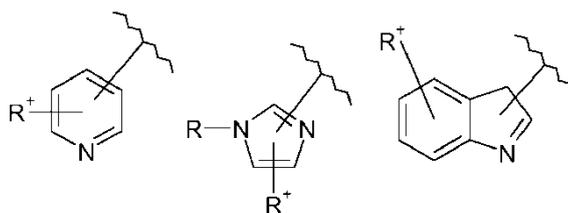
- un radical cíclico o heterocíclico, o un resto no aromático de un radical arilo o heteroarilo, también se puede sustituir por uno o más grupos oxo;
- una cadena de hidrocarburo se insatura cuando comprende uno o más dobles enlaces y/o uno o más triples enlaces;
- 5 - un radical "arilo" representa un grupo policíclico o monocíclico condensado o no condensado que comprende de 6 a 22 átomos de carbono, en el que al menos un anillo es aromático; el radical arilo es preferentemente un fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno o tetrahidronaftilo;
- un "radical heteroarilo" representa un grupo policíclico o monocíclico condensado o no condensado que es opcionalmente catiónico y comprende desde 5 hasta 22 miembros, desde 1 hasta 6 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio, y en el que al menos un anillo es aromático; un radical heteroarilo se selecciona preferentemente de acridinilo, bencimidazolilo, benzobistriazolilo, benzopirazolilo, benzopiridazinilo, benzoquinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, piridinilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridinilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftooxazolilo, naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazolopiridilo, fenazinilo, fenooxazolilo, pirazinilo, pirazolilo, pirililo, pirazoiltriazilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridinilo, tiazoilimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantililo y su sal de amonio;
- 10 - un "radical heteroarilo catiónico" representa un "radical heteroarilo" como se define antes en el presente documento que lleva un grupo catiónico endocíclico o exocíclico:

- cuando la carga catiónica es endocíclica, dicha carga se deslocaliza electrónicamente por el efecto mesomérico, por ejemplo, tal grupo se selecciona de piridinio, imidazolio e indolinio:



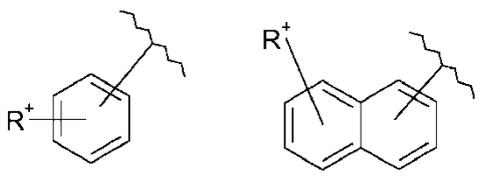
en los que R y R' son un sustituyente usual de radical heteroarilo como se define antes en el presente documento para grupo heteroarilo sustituido tal como (hidroxi)alquilo (C₁-C₈), especialmente un grupo metilo;

- cuando la carga catiónica es exocíclica, dicha carga no se deslocaliza electrónicamente por el efecto mesomérico, por ejemplo, es un sustituyente amonio o fosfonio R⁺, tal como trimetilamonio, dicha carga está fuera del grupo heteroarilo tal como piridina, indol, imidazol:



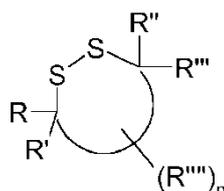
en los que R es un sustituyente de radical heteroarilo como se define antes en el presente documento y R⁺ representa un grupo amonio R_aR_bR_cN⁺ o fosfonio R_aR_bR_cP⁺ en los que R_a, R_b y R_c, que son idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₈) tal como metilo;

- un "grupo arilo catiónico con carga exocíclica" es un radical arilo en el que el grupo catiónico está fuera de dicho arilo, para, por ejemplo, un amonio o fosfonio R⁺ tal como trimetilamonio, en el que la carga catiónica está fuera del grupo fenilo o naftilo:



en los que R⁺ es como se define antes en el presente documento;

- un "radical cíclico" es un radical cicloalquilo condensado o no condensado, policíclico o monocíclico, no aromático, que contiene desde 5 hasta 22 átomos de carbono y puede comprender desde 1 hasta una pluralidad de insaturaciones;
- 5 - un "radical heterocíclico" es un radical condensado o no condensado, policíclico o monocíclico, no aromático, que contiene desde 5 hasta 22 miembros y comprende desde 1 hasta 6 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio, por ejemplo, morfolinilo, tiomorfolinilo, piperidinilo, piperazinilo, pirrolidinilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidrotiofenilo, azepanilo, tioazepanilo; preferentemente pirrolidinilo y morfolino;
- un "radical de disulfuro heterocíclico" es un radical heterocíclico que comprende en su anillo, es decir, en el mismo anillo y no en dos anillos diferentes, una secuencia de disulfuro -S-S- entre dos átomos de carbono, siendo posible que dicho heterociclo se sustituya, y no comprendido dicho heterociclo preferentemente una secuencia de amido en el anillo; el radical heterocíclico se puede ilustrar por la siguiente fórmula:



15 donde **R**, **R'**, **R''** y **R'''**, que son idénticos o diferentes, representan sustituyentes como se define para **R₅**, **R₆**, **R₉** y **R₁₀** anteriormente, representando **n** un número entero entre 1 y 4, y **R''''**, idéntico o diferente en cada aparición, representa un sustituyente como se define antes para **R₇** y **R₈**;

- un "radical alquilo" es un radical de hidrocarburo C₁-C₁₆ lineal o ramificado, preferentemente C₁-C₈;
- la expresión "opcionalmente sustituido" atribuida al radical alquilo implica que dicho radical alquilo se puede sustituir por uno o más radicales seleccionados de los siguientes radicales: i) hidroxilo, ii) alcoxi C₁-C₄, iii) acilamino, iv) amino que se sustituye opcionalmente por uno o dos radicales alquilo C₁-C₄ idénticos o diferentes, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno que los lleva, un heterociclo que comprende desde 5 hasta 7 miembros, que opcionalmente comprende otro heteroátomo, que puede o puede no ser diferente de nitrógeno; v) o un grupo de amonio cuaternario -N⁺R'R''R'''M', para el que R', R'' y R''', que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄, o -N⁺R'R''R''' forma un heteroarilo tal como imidazolio que se sustituye opcionalmente por un grupo alquilo C₁-C₄, y M' representa el contraión del ácido orgánico o inorgánico o del haluro correspondiente;
- 20 - un "radical alcoxi" es un radical alquilo para el que el radical alquilo es un radical de hidrocarburo C₁-C₁₆, preferentemente C₁-C₈, lineal o ramificado; cuando el grupo alcoxi se sustituye opcionalmente, esto implica que el grupo alquilo se sustituye opcionalmente como se ha definido anteriormente.

Los compuestos de la fórmula (I) según la invención pueden ser aniónicos, catiónicos o neutros;

- 30 - cuando los compuestos son aniónicos o catiónicos, un contraión, dos o más contraiones, o una mezcla de contraiones, está presente o están presentes para proporcionar electroneutralidad, o uno o más grupos en el compuesto proporcionan electroneutralidad, por ejemplo, si el resto del compuesto es catiónico, por medio de grupos -O⁻ (oxalato), -COO⁻ (carboxilato), R₃N⁺- (amonio) o R₃P⁺- (fosfonio);
- cuando el compuesto es aniónico, el contraión o contraiones son catiónicos, seleccionados preferentemente de cationes de metal alcalino o cationes de metal alcalinotérreo tales como Na, Mg, K y Ca, y cationes orgánicos tales como amonio NH₄⁺ o (di/tri)alquilamonio; cuando el compuesto es catiónico, el contraión o contraiones son aniónicos y se seleccionan preferentemente de i) haluros tales como cloruro y bromuro, ii) nitratos; iii) sulfonatos, que incluye alquil C₁-C₆-sulfonatos: Alk-S(O)₂O⁻ tal como metilsulfonato o mesilato y etilsulfonato; iv) arilsulfonatos: Ar-S(O)₂O⁻ tal como bencenosulfonato y toluenosulfonato o tosilato; v) citrato; vi) succinato; vii) tartrato; viii) lactato; ix) alquilsulfitos: Alk-O-S(O)O⁻ tal como metilsulfito y etilsulfito; x) arilsulfitos: Ar-O-S(O)O⁻ tal como bencenosulfito y toluenosulfito; xi) alquilsulfatos: Alk-O-S(O)₂O⁻ tal como metilsulfato y etilsulfato; xii) arilsulfatos: Ar-O-S(O)₂O⁻, xiii) fosfato; xiv) acetato; xv) triflato; y xvi) boratos tales como tetrafluoroborato;
- 35 - una "sal de ácido orgánico o inorgánico" se selecciona más particularmente de una sal derivada de i) ácido clorhídrico HCl, ii) ácido bromhídrico HBr, iii) ácido sulfúrico H₂SO₄, iv) ácidos alquilsulfónicos: Alk-S(O)₂OH tal como ácido metilsulfónico y ácido etilsulfónico; v) ácidos arilsulfónicos: Ar-S(O)₂OH tal como ácido bencenosulfónico y ácido toluenosulfónico; vi) ácido cítrico; vii) ácido succínico; viii) ácido tartárico; ix) ácido láctico, x) ácidos alcoxisulfónicos: Alk-O-S(O)OH tal como ácido metoxisulfónico y ácido etoxisulfónico; xi) ácido ariloxisulfónico tal como ácido toluenoxisulfónico y ácido fenoxisulfónico; xii) ácido fosfórico H₃PO₄; xiii) ácido acético CH₃COOH; xiv) ácido triflico CF₃SO₃H; y xv) ácido tetrafluorobórico HBF₄.

Además, a menos que se indique lo contrario, los puntos extremos que delimitan el grado de un intervalo de valores están incluidos en ese intervalo de valores.

Según la presente invención, un "cromóforo" es un radical resultante de un tinte, es decir, que es coloreado y su color es visible a simple vista. Otras palabras, un tinte es un compuesto que es capaz de absorber radiación UV y visible, o radiación visible a una longitud de onda λ_{abs} de entre 250 y 800 nm. Preferentemente, el cromóforo es preferentemente capaz de absorber en la visible región a una λ_{abs} de entre 400 y 800 nm. Más preferentemente, el cromóforo deriva de tinte capaz de absorber a una λ_{abs} de entre 420 nm y 550 nm.

Según la presente invención, un "cromóforo fluorescente" es un radical resultante de un tinte fluorescente. Un tinte fluorescente es un compuesto que es capaz de absorber radiación UV y visible o radiación visible a una longitud de onda λ_{abs} de entre 250 y 800 nm, y capaz de re-emisión en la región visible a una longitud de onda de emisión λ_{em} de entre 400 y 800 nm. Preferentemente, los compuestos fluorescentes son preferentemente tintes capaces de absorber en la región visible a una λ_{abs} de entre 400 y 800 nm y de re-emitir en la región visible a una λ_{em} de entre 400 y 800 nm. Más preferentemente, los tintes fluorescentes son tintes capaces de absorber a una λ_{abs} de entre 420 nm y 550 nm y de re-emitir en la región visible a una λ_{em} de entre 470 y 600 nm.

1. Tintes de la fórmula (I)

El radical **A** de la fórmula (I) contiene uno o más cromóforos que son idénticos o diferentes, con la condición de que al menos uno del cromóforo esté coloreado;

Los tintes de la fórmula (I) según la invención son, por tanto, compuestos que son capaces de absorber luz en la región visible. Los tintes de la invención no son, por tanto, incoloros, sino que están visiblemente coloreados, y esta propiedad se puede observar a simple vista.

Algunos de ellos son, además, fluorescentes, es decir, que tienen la capacidad de re-emitir al menos alguna de la longitud de onda absorbida a una longitud de onda superior a la absorbida.

1.1. Cromóforo A

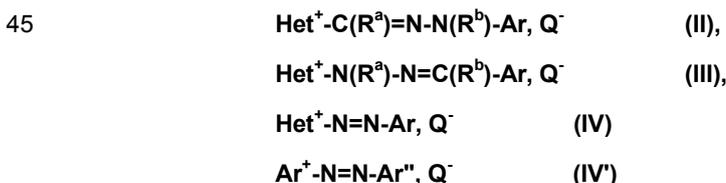
Como cromóforos teñidos o coloreados según la invención, los presentes inventores pueden mencionar acridinas; acridonas; antrantronas; antrapirimidinas; antraquinonas; azinas; (poli)azoicos, hidrazono o hidrazonas, especialmente arilhidrazonas; azometinas; benzantronas; bencimidazoles; bencimidazonas; bencindoles; benzoxazoles; benzopiranos; benzotiazoles; benzoquinonas; bisazinas; bis-isoindolinas; carboxanilidas; cumarinas; cianinas tales como azacarbocianinas, diazacarbocianinas, diazahemicianinas, hemicianinas o tetraazacarbocianinas; diazinas; dicetopirrolpirroles; dioxazinas; difenilaminas; difenilmetanos; ditiазinas; flavonoides tales como flavantronas y flavonas; fluorindinas; formazanos; hidroxicetonas; indaminas; indantronas; indigoides y pseudo-indigoides; indofenoles; indoanilinas; isoindolinas; isoindolinonas; isoviolantronas; lactonas; (poli)metinas tales como dimetinas de tipos de estilbenos o estirilos; naftalimidias; naftanilidas; naftolactamas; naftoquinonas; nitro, especialmente nitro(hetero)aromáticos; oxadiazoles; oxazinas; perilonas; perinonas; perilenos; fenazinas; fenoxazina; fenotiazinas; ftalocianina; polienos/carotenoides; porfirinas; pirantronas; pirazolantronas; pirazolonas; pirimidinoantronas; pironinas; quinacridonas; quinolinas; quinoftalones; escuaranos; tetrazolios; tiazinas, tioíndigo; tiopironinas; triarilmetanos, o xantenos.

En el caso de azoicos, los presentes inventores pueden mencionar especialmente los desvelados en Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, "Dyes, Azo", J. Wiley & Sons, actualizado 19/04/2010.

Particularmente, el cromóforo **A** se selecciona de los derivados de tintes (poli)azoicos tales como (di)azoicos, hidrazono, (poli)metinas tales como estirilos y antraquinonas.

Según una realización particular de la invención, el cromóforo **A** coloreado o teñido se elige de cromóforos catiónicos y más particularmente los llamados «tintes básicos».

Más particularmente, los presentes inventores pueden mencionar los cromóforos catiónicos de hidrazono de fórmulas (III) y (III'), azoicos (IV) y (IV') y diazoicos (V):



y



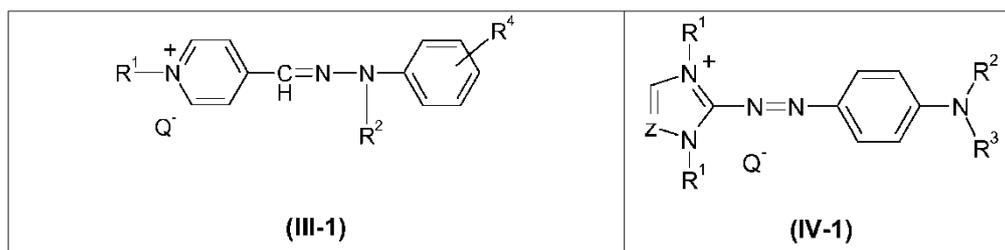
fórmulas (III), (III'), (IV), (IV') y (V) en las que:

- **Het⁺** representa un radical heteroarilo catiónico, especialmente un radical catiónico endocíclico tal como imidazolio, indolio o piridinio, potencialmente sustituido especialmente por al menos un grupo alquilo (C₁-C₈) tal como metilo;
- 5 - **Ar⁺** representa un radical arilo, tal como grupo fenilo o naftilo, con carga catiónica exocíclica, especialmente amonio, más especialmente trialquil (C₁-C₈)-amonio tal como trimetilamonio;
- **Ar** representa un grupo arilo, especialmente fenilo, potencialmente sustituido, preferentemente por al menos un electrodonante tal como i) alquilo (C₁-C₈) potencialmente sustituido, ii) alcoxi (C₁-C₈) potencialmente sustituido, iii) (di)(alquil) (C₁-C₈)amino potencialmente sustituido en grupo(s) alquilo por uno o más grupos hidroxí, iv) arilalquil (C₁-C₈)amino, v) *N*-alquil (C₁-C₈)-*N*-arilalquil (C₁-C₈)amino potencialmente sustituido o **Ar** representa un grupo julolidina;
- 10 - **Ar'** representa un (hetero)arileno divalente potencialmente sustituido tal como fenileno, especialmente para-fenileno, o naftaleno, potencialmente sustituido, especialmente por uno o más grupos seleccionados de alquilo (C₁-C₈), hidroxí y alcoxi (C₁-C₈);
- 15 - **Ar''** representa un grupo (hetero)arilo potencialmente sustituido tal como fenilo o pirazolilo potencialmente sustituido, preferentemente por uno o más grupos seleccionados de grupo alquilo (C₁-C₈), hidroxí, (di)(alquil) (C₁-C₈)amino, alcoxi (C₁-C₈) y fenilo;
- **R^a** y **R^b**, que son idénticos o diferentes, representan un hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₈) potencialmente sustituido, especialmente por un grupo hidroxí,
- 20 o el sustituyente **R^a** con un sustituyente de radical **Het⁺** y/o **R^b** con un sustituyente de radical **Ar** que forma posiblemente, con el átomo al que están unidos, un (hetero)cicloalquilo;
- particularmente **R^a** y **R^b** representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄) posiblemente o potencialmente sustituido con grupo(s) hidroxí;
- **Q⁻** representa un contraión aniónico orgánico o inorgánico tal como halógeno o alquilsulfato;
- 25 con la condición de que (III), (III'), (IV), (IV') o (V) estén unidos al resto de la molécula de la fórmula (I) por **Het⁺**, **Ar⁺**, **Ar** o **Ar''**.

Los cromóforos preferidos con una carga endocíclica son cromóforos azoicos o cromóforos de hidrazono de la fórmula (III), (III') o (IV) como se define antes en el presente documento. Más particularmente, los preferidos son los de la fórmula (III), (III') y (IV) derivada de los tintes desvelados en la publicación internacional WO 95/15144, WO 95/01772 y EP-714954.

30

Según una realización particular de la invención, los cromóforos **A** derivan de (III-1) y (IV-1):

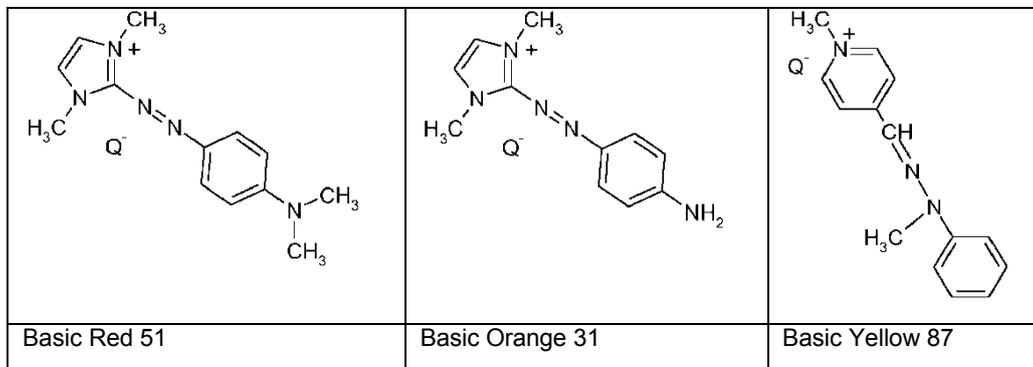


fórmulas (III-1) y (IV-1) en las que:

- **R¹** representa un grupo alquilo (C₁-C₄) tal como un grupo metilo;
- 35 - **R²** y **R³**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄) tal como metilo; y
- **R⁴** representa un átomo de hidrógeno o un grupo electrodonante tal como alquilo (C₁-C₈) potencialmente sustituido, alcoxi (C₁-C₈) potencialmente sustituido, (di)(alquil) (C₁-C₈)amino potencialmente sustituido en el (los) grupo(s) alquilo por grupo(s) hidroxilo; particularmente **R⁴** representa un átomo de hidrógeno,
- 40 - **Z** representa un grupo CH o un átomo de nitrógeno, preferentemente CH,
- **Q⁻** como se define antes en el presente documento;

con la condición de que cromóforos (III-1) o (IV-1) estén unidos al tinte de la fórmula (I) por R¹ o R⁴ y en el último caso uno de los átomos de hidrógeno de R¹ o R⁴ esté sustituido por X' cuando p = 1 o C_{sat} cuando p = 0.

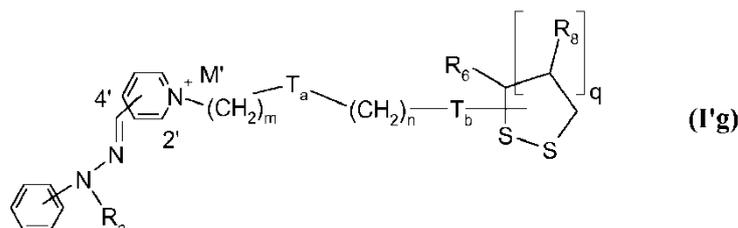
Particularmente, los cromóforos (III-1) y (IV-1) derivan de los tintes seleccionados de Basic Red 51, Basic Yellow 87 y Basic Orange 31:



5

en las que Q' es como se define antes en el presente documento, particularmente halógeno tal como cloruro o alquilsulfato tal como metilsulfato o mesitilo,

Más particularmente, los tintes no fluorescentes de la fórmula (I) se seleccionan de:

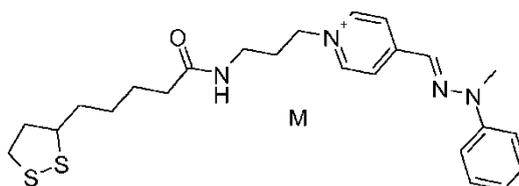


10 en cuya fórmula (I'g):

- R_a representa un grupo alquilo C₁-C₄ tal como metilo;
- T_a y T_b, que son idénticos o diferentes, representan i) un enlace σ covalente; o ii) un grupo seleccionado de un radical -O-, -C(O)-, -N(R)- o una combinación de los mismos tal como -N(R)-C(O)-, -C(O)-N(R)-, -O-C(O)-, -C(O)-O- o -C(O)-N(R)-C(O)-, donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄;
- 15 ◦ R₆ y R₇ representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄ tal como metilo, conectándose T_b directamente en el átomo de carbono en la posición alfa o beta a la función disulfuro del heterociclo;
- m y n, que son idénticos o diferentes, representan un número entero entre 0 y 7, ambos incluidos, donde m es entre 0 y 3 y donde n es 0, 1, 2, 3 o 4;
- 20 ◦ q es 1, 2 o 3; particularmente q es 1;
- M' representa un contraión aniónico orgánico o inorgánico;

con la condición de que el grupo piridinio esté conectado al hidrazono por el átomo de carbono en la posición 2' (orto) o 4' (para), preferentemente 4'.

25 Ejemplos de los tintes no fluorescentes que contienen un grupo de disulfuro heterocíclico según la fórmula (I'g) incluyen en particular los siguientes compuestos 69:



donde M representa un contraión aniónico.

Según una realización muy interesante de la invención, el radical **A** de la fórmula (I) contiene uno o más cromóforos fluorescentes idénticos o diferentes, especialmente para aclarar fibras de queratina oscuras, incluso en ausencia de agente de oxidación.

5 1.1. Cromóforo fluorescente A

Los cromóforos fluorescentes que son útiles en la presente invención incluyen los radicales resultantes de tintes de acridina, acridona, benzantrona, bencimidazol, bencimidazolona, bencindol, benzoxazol, benzopirano, benzotiazol, cumarina, difluoro{2-[(2H-pirrol-2-iliden-kN)metil]-1H-pirrolato-kN}boro (BODIPY®), dipirrona, dicetopirrolpirrol, fluorindina, (poli)metina (especialmente cianina y estilbeno o estililo/hemicianina), naftalimida, naftanilida, naftilamina (tal como dansilo), oxadiazol, oxazina, perilona, perinona, perileno, polieno/carotenoide, escuarano o xanteno.

También se puede hacer mención de los tintes fluorescentes descritos en los documentos EP 1133975, WO 03/029359, EP 860636, WO 95/01772, WO 95/15144 y EP 714954 y los enumerados en la enciclopedia "The chemistry of synthetic dyes" por K. Venkataraman, 1952, Academic Press vols. 1 a 7, en la enciclopedia "Kirk Othmer" "Chemical Technology", capítulo en "Dyes and Dye Intermediates", 1993, Wiley and Sons, y en diversos capítulos de la enciclopedia "ULLMANN's Encyclopedia of Industrial Chemistry" 7ª edición, Wiley and Sons, en The Handbook - A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies, 10ª ed. Molecular Probes/Invitrogen - Oregon, 2005, divulgado en internet o en las ediciones impresas precedentes.

Los cromóforos se seleccionan preferentemente de los resultantes de cumarina, (poli)metina (especialmente tintes de cianina y estililo/hemicianina) y tintes de naftalimida.

20 Según una variante, el radical **A** de la fórmula (I) contiene al menos un radical catiónico que es llevado por o incluido en al menos uno de los cromóforos.

El radical catiónico es preferentemente un amonio cuaternario.

Estos radicales catiónicos son, por ejemplo, un radical (poli)alquilamonio, acridinio, bencimidazolio, benzobistiazolio, benzopirazolio, benzopiridazinio, benzoquinolio, benzotiazolio, benzotriazolio, benzoxazolio, biperidinio, bistetrazolio, dihidrotiazolio, imidazopiridinio, imidazolio, indolio, isoquinolio, naftoimidazolio, naftooxazolio, naftopirazolio, oxadiazolio, oxazolio, oxazolopiridinio, oxonio, fenazinio, fenooxazolio, pirazinio, pirazolio, pirazolotriazolio, piridinio, piridinoimidazolio, pirrolio, pirilio, quinolio, tetrazolio, tiadiazolio, tiazolio, tiazolopiridinio, tiazolimidazolio, tiopirilio, triazolio o xantilio.

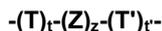
25 1.2. C_{sat}:

30 Como se indica anteriormente, en la fórmula (I), C_{sat} representa una cadena de alqueno C₁-C₁₈ divalente, lineal o ramificada, que se sustituye opcionalmente y es opcionalmente cíclica. Posibles sustituyentes incluyen grupos amino, alquil (C₁-C₄)amino o dialquil (C₁-C₄)amino, o el grupo R^a-Z^a-C(Z^b)- (en el que Z^a y Z^b, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo NR^{ai}, y R^a representa un metal alcalino, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄, y R^{ai} representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄) presente preferentemente en el carbono en la posición beta o gamma con respecto a los átomos de la secuencia de disulfuro -S-S- en el heterociclo **Het**.

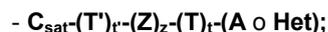
Preferentemente, en el caso de las fórmulas (I), C_{sat} representa una cadena -(CH₂)_k- donde k es un número entero entre 1 y 8, ambos incluidos.

35 1.3. X y X':

40 Según una realización particular de la invención, en la fórmula (I) anterior, cuando p es 1, X y X', que son idénticos o diferentes, representan la siguiente secuencia:



conectándose dicha secuencia en la fórmula (I) del siguiente modo:



45 en cuya secuencia:

- **T** y **T'**, que son idénticos o diferentes, representan uno o más radicales o sus combinaciones seleccionados de: -S(O)₂-; -O-; -S-; -N(R)-; -N⁺(R)(R^o)-, Q⁻; -C(O)-; donde R y R^o, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₁-C₄ o arilalquilo (C₁-C₄) y Q⁻ representa un contraión aniónico; y un radical heterocicloalquilo o heteroarilo catiónico o no catiónico, que es preferentemente monocíclico y preferentemente contiene dos heteroátomos (más

preferentemente dos átomos de nitrógeno) y comprende preferentemente desde 5 hasta 7 miembros, más preferentemente imidazolio, piperazinilo o piperidinilo;

preferentemente **T** y **T'** representan uno o más radicales o sus combinaciones seleccionados de -O-, -N(R)-, -C(O)-, donde R se selecciona de un átomo de hidrógeno y un radical alquilo C₁-C₄;

5 ➤ los índices t y t', que son idénticos o diferentes, son 0 o 1;

➤ **Z** representa:

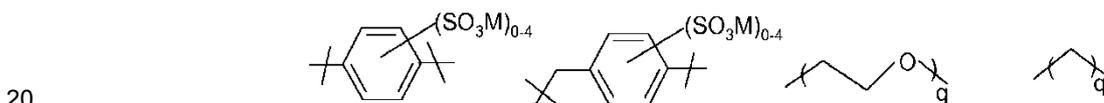
10 - $-(CR_1R_2)_m-$ donde m es un número entero entre 1 y 8 y R₁ y R₂, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquil C₁-C₄-amino o dialquil C₁-C₄-amino, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno que los lleva, un heterociclo que contiene desde 5 hasta 7 miembros, que opcionalmente comprende otro heteroátomo diferente o no de nitrógeno;

- $-(CH_2CH_2O)_q-$ o $-(OCH_2CH_2)_q-$ en las que q es un número entero entre 1 y 15, o

15 - un radical arilo, alquilarilo o arilalquilo en el que el radical alquilo es C₁-C₄ y el radical arilo es preferentemente C₆, estando opcionalmente sustituido con al menos un grupo SO₃M, donde M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio que está sustituido por uno o más radicales alquilo C₁-C₁₈ idénticos o no idénticos, lineales o ramificados, que opcionalmente llevan al menos un hidroxilo; y

➤ z es 0 o 1.

Además, según una realización particular de la invención, Z representa:

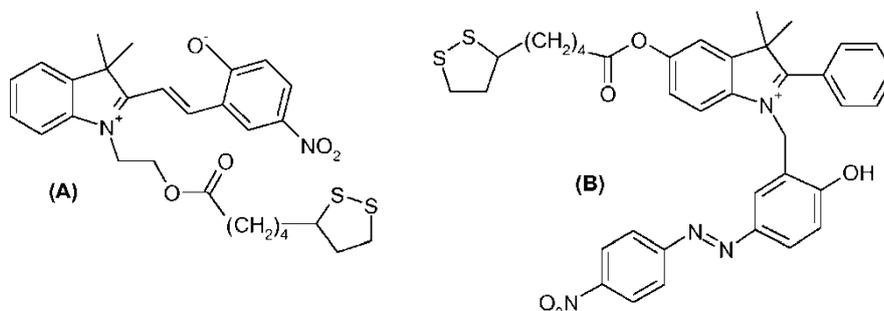


en las que q representa 1, 2, 3 o 4.

1.4. Tintes fluorescentes preferidos de la fórmula (I) o (I'):

25 Un objeto adicional de la invención se refiere a los tintes fluorescentes que contienen un grupo de disulfuro heterocíclico, de la fórmula (I), como se define, con la condición de que en los compuestos de la fórmula (I), **Het** represente un radical de disulfuro heterocíclico de la fórmula (II) como se ha definido anteriormente, y con la condición de que:

- 30 - el compuesto de la fórmula (I) no pueda comprender el cromóforo fluorescente riboflavina-5-monofosfato (A);
- el compuesto de la fórmula (I) no pueda comprender el cromóforo fluorescente (A) que representa un grupo indol-3-ilo o 5-metoxiindol-3-ilo; y
- el compuesto de la fórmula (I) no pueda representar los compuestos (A) o (B) como se dibujan a continuación, o (C) o (D) como se han definido anteriormente,



donde (B) se combina o no se combina con un punto cuántico de núcleo-envoltura de CdSe-ZnS, CdTe-ZnS, CdSe-ZnSe o CdTe-ZnSe y (C) se combina o no se combina con un punto cuántico de núcleo-envoltura de CdSe-ZnS.

Según una variante preferida de la invención, el tinte de disulfuro es un tinte fluorescente catiónico que comprende al menos un radical de amonio cuaternario y es tal que, en la fórmula (I), siendo p igual a 1:

- **A** representa $\mathbf{W-C(R^c)=C(R^d)-Ar'}$ o $\mathbf{-W'-C(R^c)=C(R^d)-Ar}$, donde
- **W** es un radical monovalente que representa un heterociclo o un heteroarilo, que comprende un amonio cuaternario que se sustituye opcionalmente por un alquilo C_1-C_8 que se sustituye opcionalmente en particular por uno o más grupos hidroxilo;
- 5 • **W'** es un radical divalente que representa un heterociclo o heteroarilo como se define para **W**;
- **Ar** es un radical monovalente que representa un radical arilo de 5 o 6 miembros de tipo fenilo o un sistema aromático bicíclico de tipo naftilo, opcionalmente sustituido i) por uno o más átomos de halógeno, preferentemente cloro o flúor; ii) por uno o más grupos alquilo, preferentemente grupos alquilo C_1-C_4 ; iii) por uno o más grupos hidroxilo; iv) por uno o más grupos alcoxi; v) por uno o más grupos hidroxialquilo; vi) por uno o más grupos amino o (di)alquilamino, preferentemente donde el resto alquilo C_1-C_4 se sustituye opcionalmente por uno o más hidroxilos, tales como (di)hidroxiletilamino; vii) por uno o más grupos acilamino; o viii) por uno o más grupos heterocicloalquilo o heteroarilo de 5 o 6 miembros, seleccionados preferentemente de pirrolidinilo, piperazinilo, piperidinilo e imidazolinilo;
- 10 • **Ar'** es un radical divalente que representa un arilo como se define para **Ar**; y
- 15 • **R^c** y **R^d**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 .

Según una variante preferida, los compuestos de la fórmula (I) son tales que se adaptan a la fórmula (I'):



en cuya fórmula (I'):

- **Het** representa un radical de disulfuro heterocíclico de la fórmula (II) como se ha definido anteriormente;
- 20 - **A** deriva de cromóforos catiónicos de hidrazono de las fórmulas (III) y (III'), azoicos (IV) y (IV') y diazoicos (V) como se definen antes en el presente documento o representa un cromóforo fluorescente $\mathbf{W-C(R^c)=C(R^d)-Ar'}$ o $\mathbf{-W'-C(R^c)=C(R^d)-Ar}$, como se define antes en el presente documento;
- **z** es 0 o 1;
- **t** y **t'**, que son idénticos o diferentes, son 0 o 1; y
- 25 - **T** representa i) un grupo amino $\mathbf{-N(R)-}$ donde R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_4 , hidroxialquilo C_1-C_4 o arilalquilo (C_1-C_4), o ii) un grupo heterocicloalquilo divalente opcionalmente sustituido;
- **T_a** y **T_b**, que son idénticos o diferentes, representan uno o más radicales o sus combinaciones seleccionados de $\mathbf{-S(O)_2-}$, $\mathbf{-O-}$, $\mathbf{-S-}$, $\mathbf{-N(R)-}$, $\mathbf{-N^+(R)(R^o)-}$, $\mathbf{M^+}$, $\mathbf{-C(O)-}$, donde R y R^o, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_4 o hidroxialquilo C_1-C_4 ; o un radical arilalquilo (C_1-C_4), y **M'**
- 30 **M'** representa un contraión aniónico orgánico o inorgánico tal como haluro, preferentemente representando **T_a** un enlace σ covalente o un grupo $\mathbf{-N(R)-}$ y representando **T_b** un enlace σ covalente o un grupo seleccionado de un radical $\mathbf{-O-}$, $\mathbf{-C(O)-}$, $\mathbf{-N(R)-}$, o una combinación de los mismos, donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 tal como metilo;
- y
- 35 - estando **T_a** preferentemente en la posición para en Ar o Ar', con respecto a la función olefina $\mathbf{-C(R^c)=C(R^d)-}$.

Según una variante más preferida, los compuestos de la fórmula (I) son tales que se adaptan a la fórmula (I'):



en cuya fórmula (I'):

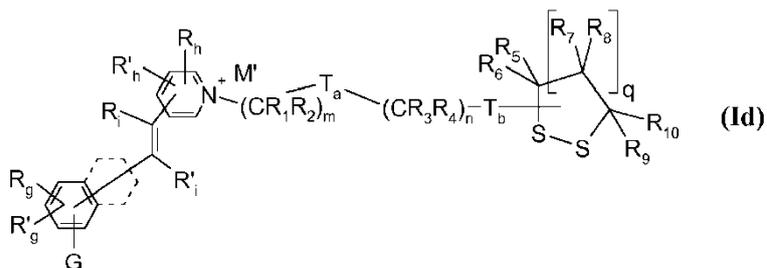
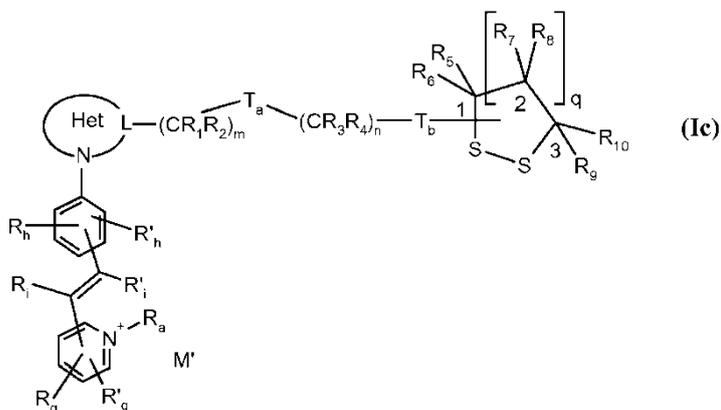
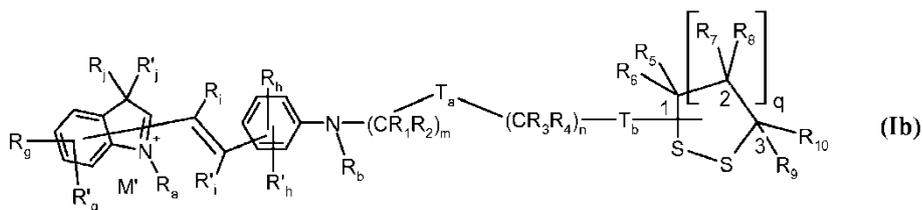
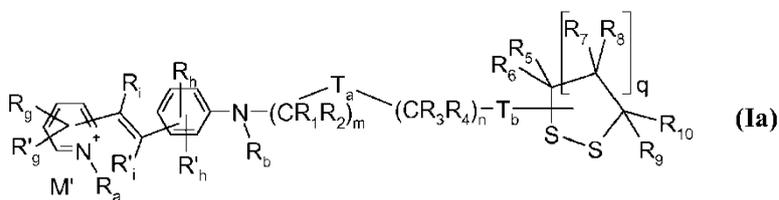
- **Het** representa un radical de disulfuro heterocíclico de la fórmula (II) como se ha definido anteriormente;
- 40 - **A** representa $\mathbf{W-C(R^c)=C(R^d)-Ar'}$ o $\mathbf{-W'-C(R^c)=C(R^d)-Ar}$, como se ha definido anteriormente,
- **z** es 0 o 1;
- **t** y **t'**, que son idénticos o diferentes, son 0 o 1; y
- **T** representa i) un grupo amino $\mathbf{-N(R)-}$ donde R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_4 , hidroxialquilo C_1-C_4 o arilalquilo (C_1-C_4), o ii) un grupo heterocicloalquilo divalente opcionalmente sustituido;

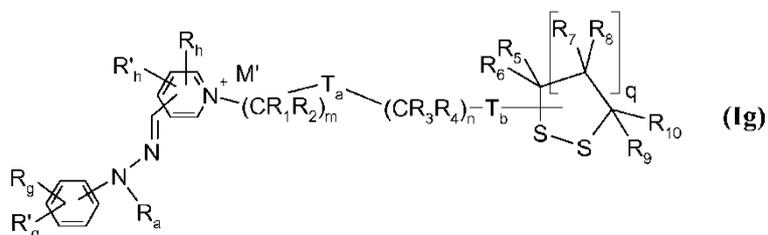
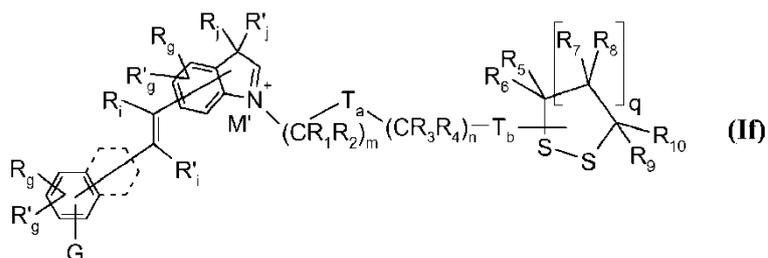
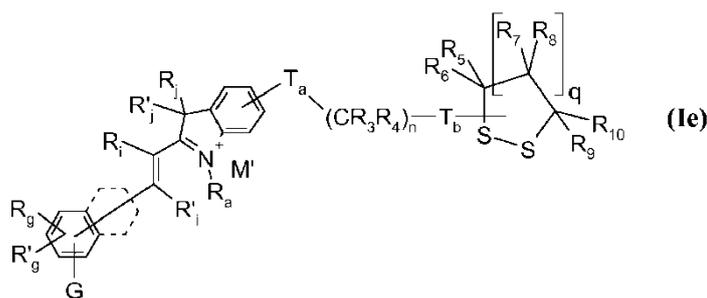
- T_a y T_b , que son idénticos o diferentes, representan uno o más radicales o sus combinaciones seleccionados de $-S(O)_2-$, $-O-$, $-S-$, $-N(R)-$, $-N^+(R)(R^o)-$, M^+ , $-C(O)-$, donde R y R^o , que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_4 o hidroalquilo C_1-C_4 ; o un radical arilalquilo (C_1-C_4), y M^+ representa un contraión aniónico orgánico o inorgánico tal como haluro, preferentemente representando T_a un enlace σ covalente o un grupo $-N(R)-$ y representando T_b un enlace σ covalente o un grupo seleccionado de un radical $-O-$, $-C(O)-$, $-N(R)-$, o una combinación de los mismos, donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 tal como metilo;

y

- estando T_a preferentemente en la posición para en Ar o Ar' , con respecto a la función olefina $-C(R^c)=C(R^d)-$.
- 10 Especialmente, W es un imidazolio, piridinio, benzopiridinio, bencimidazolio, quinolinio, indolinio y pirazolio, que se sustituyen opcionalmente particularmente por uno o más radicales alquilo C_1-C_4 idénticos o no idénticos. Más particularmente, W se selecciona de grupos piridinio e indolinio que se sustituyen opcionalmente por uno o más radicales alquilo C_1-C_4 idénticos o no idénticos tales como metilo.

- 15 Preferentemente, el tinte que contiene un grupo de disulfuro heterocíclico es un tinte seleccionado de los siguientes compuestos de la fórmula (Ia) a (Ig):





5 y sus sales de ácido orgánico o inorgánico, isómeros ópticos e isómeros geométricos, y los solvatos tales como hidratos;

en cuyas fórmulas **(Ia)** a **(Ig)**:

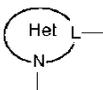
- **G** representa un grupo $-NR_cR_d$ o un grupo alcoxi C_1-C_6 ; preferentemente, **G** representa un grupo $-NR_cR_d$, que está preferentemente situado para con respecto al grupo estirilo;
- **R_a** representa un grupo alquilo C_1-C_6 opcionalmente sustituido; preferentemente **R_a** representa un grupo alquilo C_1-C_3 que se sustituye opcionalmente por un grupo hidroxilo, pero preferentemente sin sustituir, tal como metilo;
- **R_b** representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_6 opcionalmente sustituido; preferentemente sin sustituir, tal como metilo;
- **R_c** y **R_d**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo arilalquilo (C_1-C_4), alcoxi C_1-C_6 o un grupo alquilo C_1-C_6 opcionalmente sustituido; **R_c** y **R_d** representan preferentemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_3 que se sustituye opcionalmente por i) un grupo hidroxilo, ii) amino, iii) (di)alquil C_1-C_3 -amino, o iv) amonio cuaternario $(R'')(R''')(R''''N)^+$;

o dos radicales **R_c** y **R_d** adyacentes llevados por el mismo átomo de nitrógeno forman juntos un grupo heterocíclico o heteroarilo; preferentemente el heterociclo o heteroarilo es monocíclico y comprende entre 5 y 7 miembros; más preferentemente los grupos se seleccionan de imidazolilo y pirrolidinilo;

particularmente **R_c** y **R_d** representan grupos idénticos, y preferentemente **R_c** y **R_d** representan un alquilo C_1-C_3 que se sustituye opcionalmente por un grupo hidroxilo, tal como metilo, hidroxietilo y 2-hidroxipropilo;

- **R_g**, **R'_g**, **R_h** y **R'_h**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo amino, alquil C_1-C_4 -amino, dialquil C_1-C_4 -amino, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi C_1-C_4 , (poli)hidroxialcoxi C_2-C_4 , alquilcarbonilo, alcocarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo, o un radical alquilo C_1-C_{16} que se sustituye opcionalmente por un grupo seleccionado de alcoxi C_1-C_{12} , hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquil C_1-C_4 -amino y dialquil C_1-C_4 -amino, o los dos radicales alquilo llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo que contiene desde 5 hasta 7 miembros y que opcionalmente comprende otro heteroátomo, que es idéntico o diferente del átomo de nitrógeno; preferentemente **R_g**, **R'_g**, **R_h** y **R'_h** representan

un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquilo C₁-C₃; más preferentemente R_g, R'_g, R_h y R'_h representan un átomo de hidrógeno;

- 5
 - o dos grupos **R_g** y **R'_g**; **R_h** y **R'_h**; llevados por dos átomos de carbono adyacentes, forman juntos un sistema cíclico benzo o indeno o un grupo heterocicloalquilo condensado o heteroarilo condensado; estando el sistema cíclico benzo, indeno, heterocicloalquilo o heteroarilo opcionalmente sustituido por un átomo de halógeno, un grupo amino, alquil C₁-C₄-amino, dialquil C₁-C₄-amino, nitro, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄, alquilcarboniloxi alcoxycarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo, o un radical alquilo C₁-C₁₆ que se sustituye opcionalmente por: un grupo seleccionado de alcoxi C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquil C₁-C₄-amino, dialquil C₁-C₄-amino, o los dos radicales alquilo llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo que comprende desde 5 hasta 7 miembros y que opcionalmente comprende otro heteroátomo, que es idéntico o diferente del átomo de nitrógeno; preferentemente **R_g** y **R'_g** juntos forman un grupo benzo;
- 10
- 15
 - o, cuando **G** representa -NR_cR_d, dos grupos R_c y R'_g; R_d y R_g; forman juntos un heterociclo o heteroarilo saturado que se sustituye opcionalmente por uno o más grupos alquilo C₁-C₆, preferentemente un heterociclo que contiene uno o dos heteroátomos seleccionados de nitrógeno y oxígeno y que comprende entre 5 y 7 miembros; más preferentemente el heterociclo se selecciona de grupos morfolinilo, piperazinilo, piperidinilo y pirrolidinilo;
- 20
 - **R_i**, **R_j**, **R'_j** y **R'_i**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄; preferentemente **R_i**, **R_j**, **R'_j** y **R'_i** representan un átomo de hidrógeno;
- 25
 - **R₁**, **R₂**, **R₃** y **R₄**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquil C₁-C₄-amino o dialquil C₁-C₄-amino, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno que los lleva, un heterociclo que comprende desde 5 hasta 7 miembros, que opcionalmente comprende otro heteroátomo, que es diferente o no de nitrógeno; preferentemente R₁, R₂, R₃ y R₄ son átomos de hidrógeno o un grupo amino; más preferentemente R₁, R₂, R₃ y R₄ representan un átomo de hidrógeno;
- 30
 - **T_a** y **T_b**, que son idénticos o diferentes, representan:
 - i) o bien un enlace σ covalente;
 - ii) o bien uno o más radicales o sus combinaciones seleccionados de -SO₂-, -O-, -S-, -N(R)-, -N⁺(R)(R^o)-M, -C(O)-, donde R y R^o, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄; o un arilalquilo (C₁-C₄), y M⁻ representa un contraión aniónico orgánico o inorgánico tal como haluro; preferentemente T_a representa un enlace σ covalente o un grupo -N(R)- y T_b representa un enlace σ covalente o un grupo seleccionado de un radical -O-, -C(O)-, -N(R)- o una combinación de los mismos, donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄ tal como metilo;
- 35
 - 

representa un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido; L representa un átomo de carbono o un átomo de nitrógeno, el heterociclo es preferentemente monocíclico y saturado y comprende un total de dos átomos de nitrógeno y desde 5 hasta 8 miembros;
- 40
 - 

representa un grupo arilo o heteroarilo que está condensado con el anillo de fenilo; o está ausente del anillo de fenilo; cuando el anillo está presente, el anillo es preferentemente benzo; más preferentemente el anillo está ausente;
- 45
 - **m** y **n**, que son idénticos o diferentes, representan un número entero entre 0 y 10, preferentemente entre 0 y 7, ambos incluidos, donde m es preferentemente entre 0 y 5, más particularmente entre 0 y 3, ambos incluidos, y donde n es entre 0 y 8, ambos incluidos; más particularmente n es 0, 1, 2, 3 o 4;
- 50
 - **R₅**, **R₆**, **R₉** y **R₁₀**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado de: i) alquilo (C₁-C₈), iii) hidroxilo, iv) (di)(alquil) (C₁-C₈)amino, v) alcoxi (C₁-C₈), vi) (poli)hidroxialquilo (C₁-C₈),

vii) (di)(alquil) (C₁-C₈)aminoalquilo (C₁-C₈), viii) carboxilo, ix) carboxialquilo (C₁-C₃), x) (di)(alquil) (C₁-C₈)aminocarbonilalquilo (C₁-C₈) y xii) (alquil) (C₁-C₈)carbonil(alquil) (C₁-C₈)aminoalquilo (C₁-C₈);

preferentemente **R₅** es un átomo o un grupo alquilo tal como metilo y **R₆**, **R₉** y **R₁₀** representan átomos de hidrógeno;

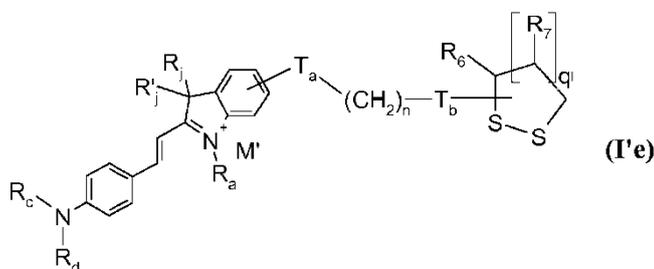
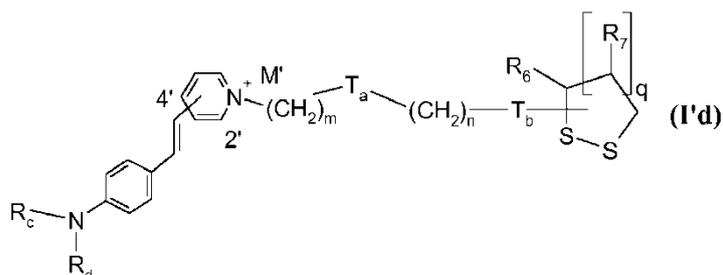
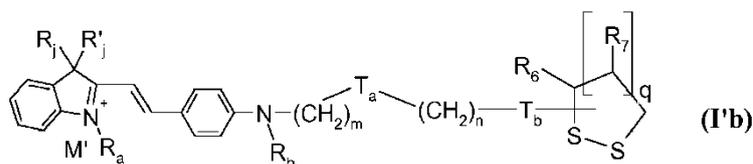
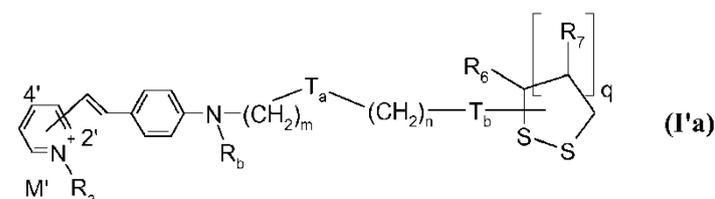
- 5
- **R₇** y **R₈**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado de: i) alquilo (C₁-C₈), iii) hidroxilo, iv) (di)(alquil) (C₁-C₈)amino, v) alcoxi (C₁-C₈), vi) (poli)hidroxialquilo (C₁-C₈), vii) (di)(alquil) (C₁-C₈)aminoalquilo (C₁-C₈), viii) carboxilo, ix) carboxialquilo (C₁-C₈), x) (di)(alquil) (C₁-C₈)amino-carbonilalquilo (C₁-C₈) y xii) (alquil) (C₁-C₈)carbonil(alquil) (C₁-C₈)aminoalquilo (C₁-C₈);

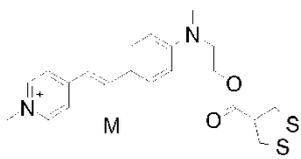
preferentemente **R₇** y **R₈** representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄ tal como metilo;

- 10
- q representa un número entero entre 1 y 3, ambos incluidos; preferentemente q = 1; y
 - **M'** representa un contraión aniónico orgánico o inorgánico con la condición de que el heterociclo de disulfuro esté conectado al resto de la molécula directamente por el átomo de carbono, preferentemente en la posición beta con respecto a la función disulfuro de dicho heterociclo.

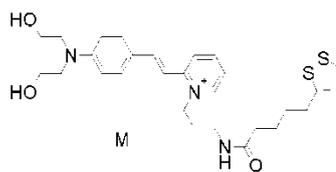
15 Más preferentemente, el tinte que contiene un grupo de disulfuro heterocíclico es un tinte fluorescente seleccionado de los compuestos de la fórmula (Ia) a (If) en el presente documento antes.

Más particularmente, los tintes fluorescentes según la invención se seleccionan de:

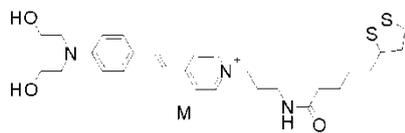




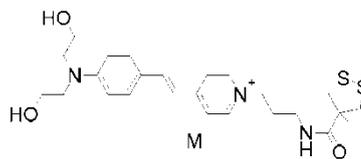
9



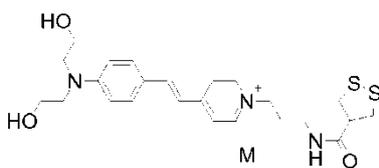
10



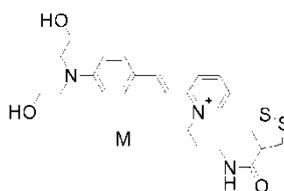
11



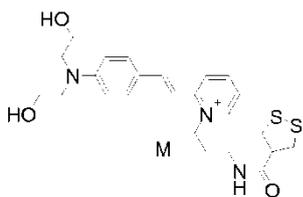
12



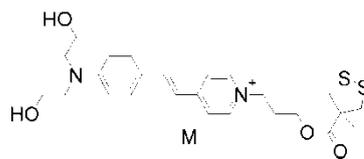
13



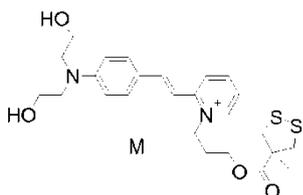
14



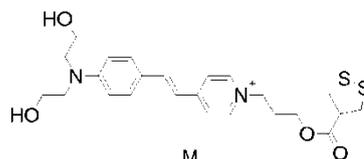
15



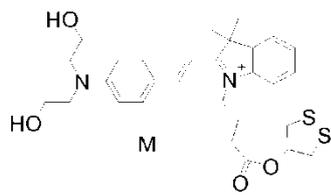
16



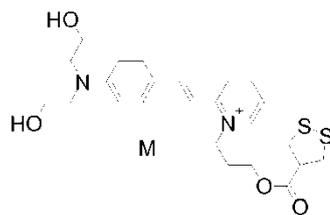
17



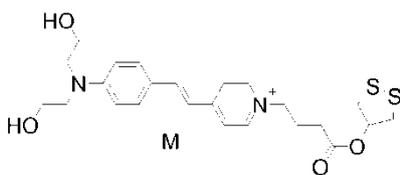
18



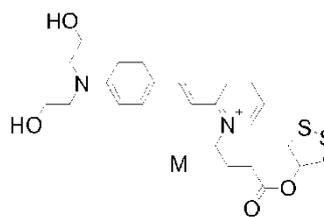
19



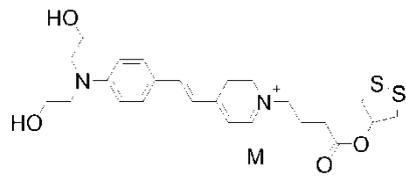
20



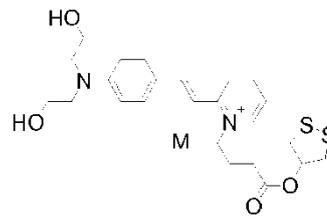
21



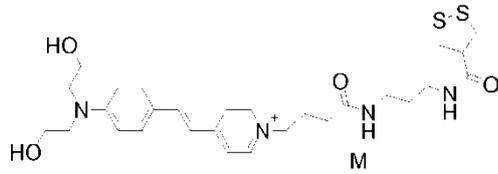
22



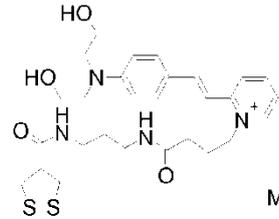
23



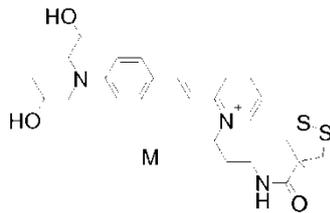
24



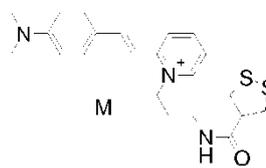
25



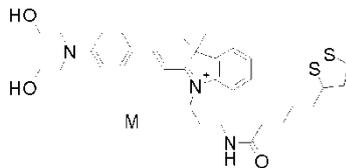
26



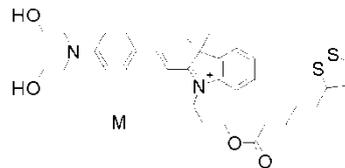
27



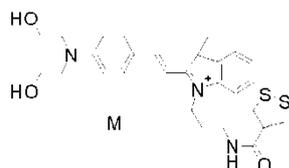
28



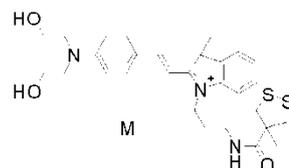
29



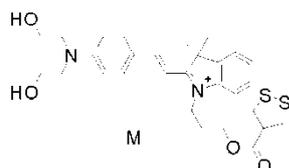
30



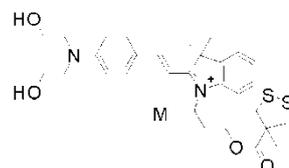
31



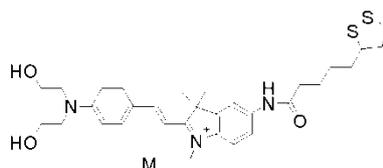
32



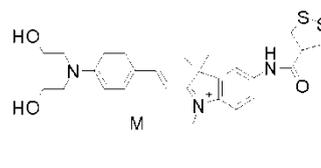
33



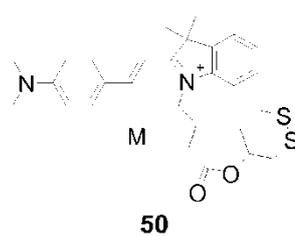
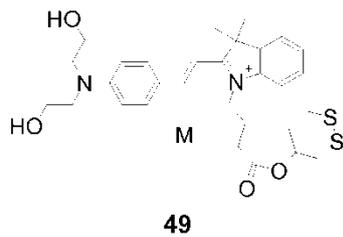
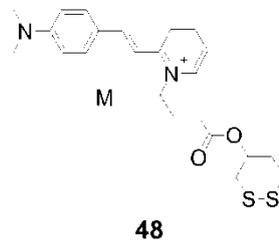
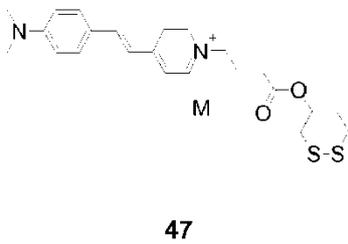
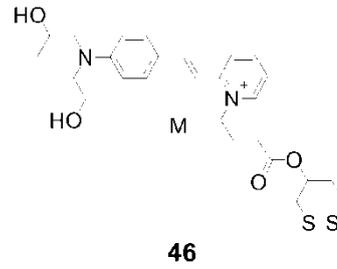
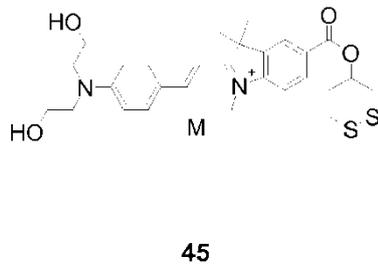
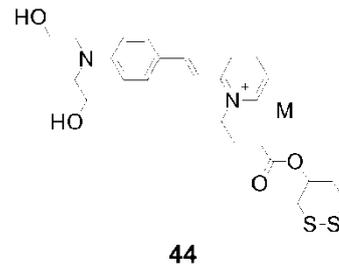
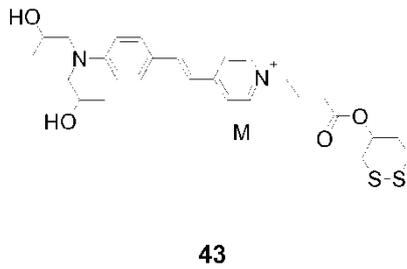
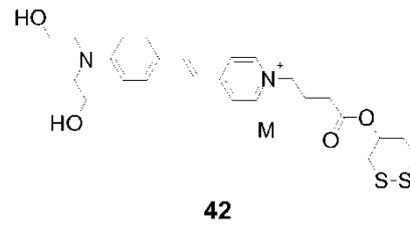
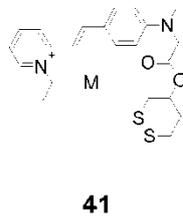
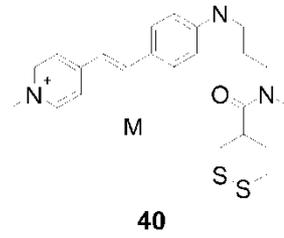
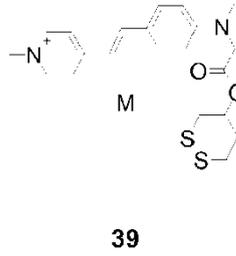
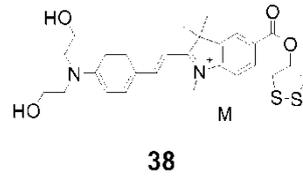
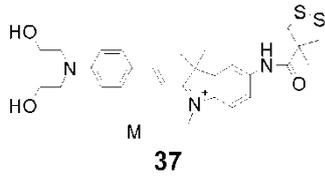
34

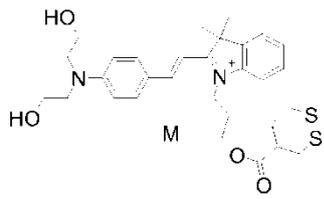


35

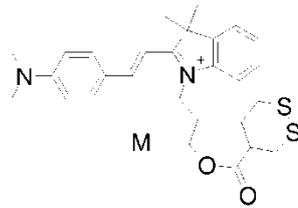


36

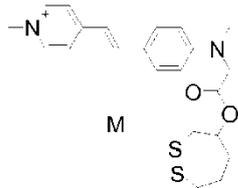




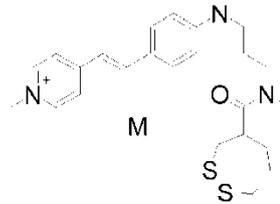
51



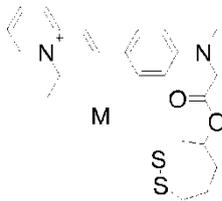
52



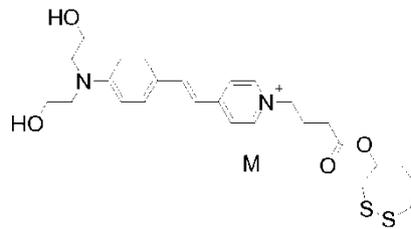
53



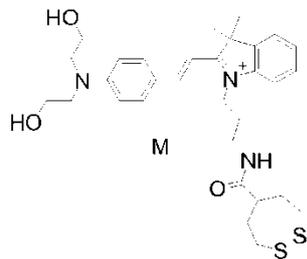
54



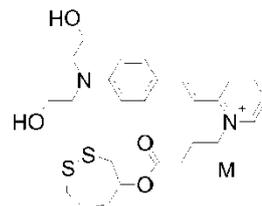
55



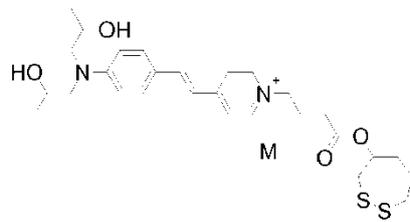
56



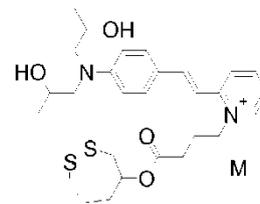
57



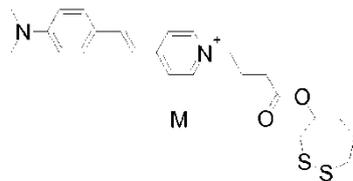
58



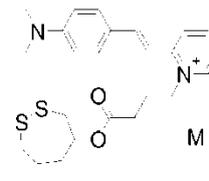
59



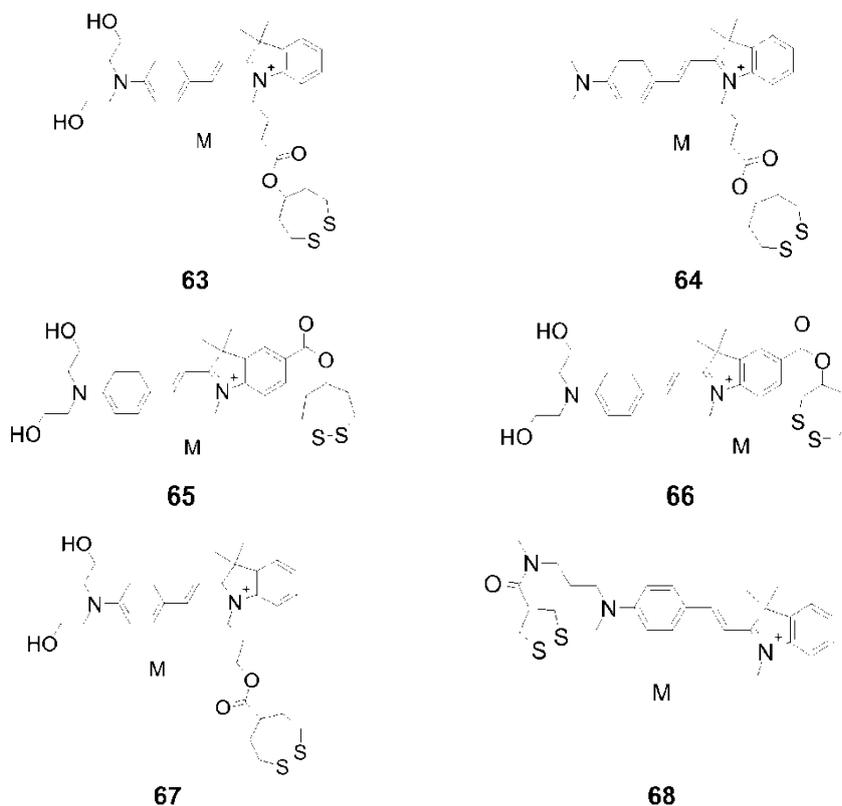
60



61



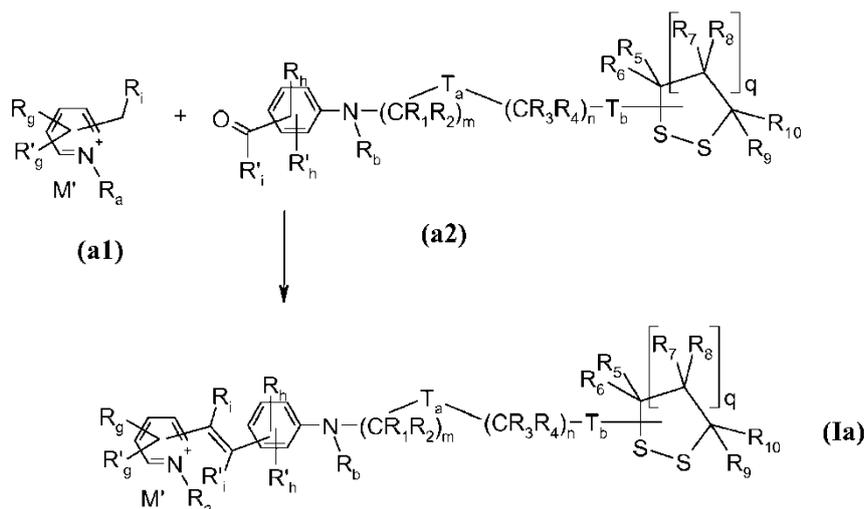
62



5 donde M representa un contraión aniónico.

Los tintes de la fórmula (Ia) se pueden sintetizar por una reacción de condensación entre un compuesto (a1) y un compuesto (a2). Esta reacción se conoce bien por el experto. Se denomina una reacción de Knoevenagel e implica condensar un aldehído con un nucleófilo de tipo metilo activado. Esta reacción se describe en la bibliografía. Se puede hacer referencia, por ejemplo, al libro Advanced Organic Chemistry (ISBN 0-471-60180-2). Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:

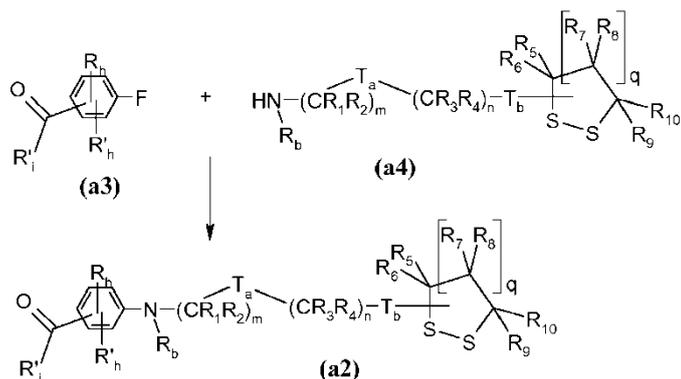
10



donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_h , R'_h , M' y q son como se han definido anteriormente.

Los compuestos (a1) son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía. Algunos de ellos están disponibles comercialmente.

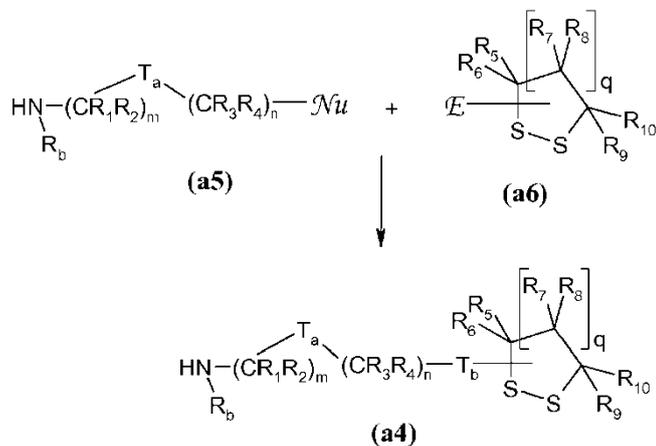
15 Los compuestos (a2) se pueden sintetizar por una reacción de sustitución nucleófila entre un compuesto (a3) y un compuesto (a4). Esta reacción es conocida por el experto y se describe en la bibliografía. A modo de ejemplo, se puede hacer referencia al libro Advanced Organic Chemistry (ISBN 0-471-60180-2). Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , R_i , R'_i , R_h , R'_h y q son como se han definido anteriormente.

Los compuestos de fluorobenzaldehído (**a3**) son conocidos por el experto y/o están disponibles comercialmente.

5 Los compuestos (**a4**) se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto (**a5**) y un compuesto (**a6**). Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b y q son como se han definido anteriormente; Nu representa un grupo nucleófilo; E representa un grupo electrófilo; y T_b representa el enlace generado tras el ataque del nucleófilo en el electrófilo.

10 A modo de ejemplo, los enlaces covalentes T_b que se pueden generar se enumeran en la Tabla A a continuación, basándose en la condensación de electrófilos con nucleófilos:

Tabla A

Electrófilos E	Nucleófilos Nu	Enlaces covalentes T_b
Ésteres activados*	Aminas	Carboxamidas
Acilazidas**	Aminas	Carboxamidas
Acilhaluros	Aminas	Carboxamidas
Acilhaluros	Alcoholes	Ésteres
Acilcianuros	Alcoholes	Ésteres
Acilcianuros	Aminas	Carboxamidas
Haluros de alquilo	Aminas	Alquilaminas
Haluros de alquilo	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Haluros de alquilo	Tioles	Tioésteres

Electrófilos E	Nucleófilos Nu	Enlaces covalentes T _b
Haluros de alquilo	Alcoholes	Éteres
Ácido sulfónicos y sus sales	Tioles	Tioéteres
Ácido sulfónicos y sus sales	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Ácido sulfónicos y sus sales	Alcoholes	Éteres
Anhídridos	Alcoholes	Ésteres
Anhídridos	Aminas	Carboxamidas
Haluros de arilo	Tioles	Tioéteres
Haluros de arilo	Aminas	Arilaminas
Aziridinas	Tioles	Tioéteres
Ácidos carboxílicos	Aminas	Carboxamidas
Ácidos carboxílicos	Alcoholes	Ésteres
Carbodiimidas	Ácidos carboxílicos	N-acilureas o anhídridos
Diazoalcanos	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Epóxidos	Tioles	Tioéteres
Haloacetamidas	Tioles	Tioéteres
Ésteres de imida	Aminas	Amidinas
Isocianatos	Aminas	Ureas
Isocianatos	Alcoholes	Uretanos
Isotiocianatos	Aminas	Tioureas
Maleimidias	Tioles	Tioéteres
Ésteres sulfónicos	Aminas	Alquilaminas
Ésteres sulfónicos	Tioles	Tioéteres
Ésteres sulfónicos	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Ésteres sulfónicos	Alcoholes	Éteres
Haluros de sulfonilo	Aminas	Sulfonamidas
<p><i>* los ésteres activados de la fórmula general -CO-LG donde LG representa un grupo saliente tal como oxisuccinimidilo, oxibenzotriazolilo o ariloxi opcionalmente sustituido;</i></p> <p><i>** las acilazidas pueden someterse a transposición para dar isocianatos.</i></p>		

Estas reacciones son conocidas por el experto y se describen en la bibliografía. Se puede hacer referencia al libro Advanced Organic Chemistry (ISBN 0-471-60180-2).

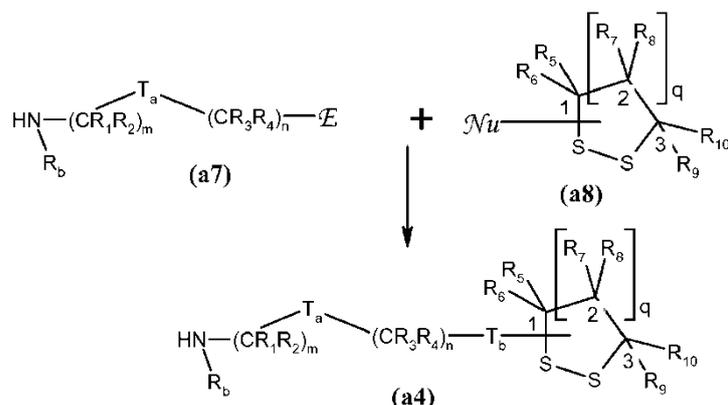
5 Una variante a este método es usar un cromóforo fluorescente que posee una función electrófila de acrilato (-OCO-C=C-) en la que se realiza una reacción de adición, generando un enlace T_b.

10 En ciertos casos es necesario proteger la amina que lleva el grupo R_b antes de la reacción, y luego desprotegerla tras la reacción entre los compuestos (a5) y (a6). Los grupos protectores en las aminas se conocen bien por el experto, que incluyen las condiciones de reacción requeridas para las etapas de protección y desprotección. Se puede hacer referencia al libro Protecting groups in Organic Chemistry (ISBN 0-471-05764-9) para las condiciones para la protección y desprotección.

Los compuestos **(a5)** son conocidos por el experto y están disponibles comercialmente.

Los compuestos **(a6)** son conocidos por el experto y su síntesis se describe en Comprehensive Heterocyclic Chemistry III, 2008, Capítulo 4.11, páginas 893-954, y Comprehensive Heterocyclic Chemistry III, 2008, Capítulo 13.10, páginas 299-319. Algunos compuestos están disponibles comercialmente.

- 5 Alternativamente, los compuestos **(a4)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a7)** y un compuesto **(a8)**. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



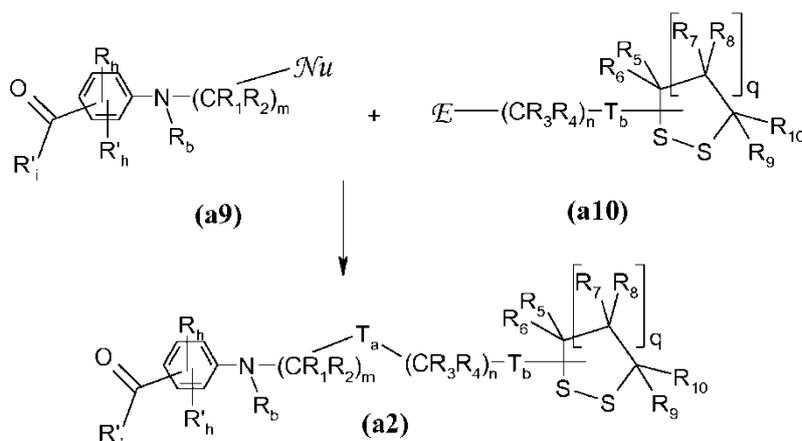
donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , E , Nu , R_h , R'_h y q son como se han definido anteriormente.

- 10 Los compuestos **(a7)** son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía. Algunos de ellos están disponibles comercialmente.

Los compuestos **(a8)** son conocidos por el experto y su síntesis se describe en Comprehensive Heterocyclic Chemistry III, 2008, Capítulo 4.11, páginas 893-954 y páginas 299-319. Algunos compuestos están disponibles comercialmente.

- 15 En ciertos casos es necesario proteger la amina que lleva el grupo R_b antes de la reacción, y luego desprotegerla tras la reacción entre los compuestos **(a7)** y **(a8)**. Los grupos protectores en las aminas se conocen bien por el experto, que incluyen las condiciones de reacción requeridas para las etapas de protección y desprotección. Se puede hacer referencia al libro Protecting groups in Organic Chemistry (ISBN 0-471-05764-9) para las condiciones para la protección y desprotección.

- 20 Alternativamente, los compuestos **(a2)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a9)** y un compuesto **(a10)**. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , R_i , R'_i , R_h , R'_h y q son como se han definido anteriormente; Nu representa un grupo nucleófilo, E representa un grupo electrófilo; y T_a representa el enlace generado tras el ataque del nucleófilo en el electrófilo. A modo de ejemplo, los enlaces covalentes T_a que se pueden generar se enumeran en la Tabla B, basándose en la condensación de electrófilos con nucleófilos:

25

Tabla B

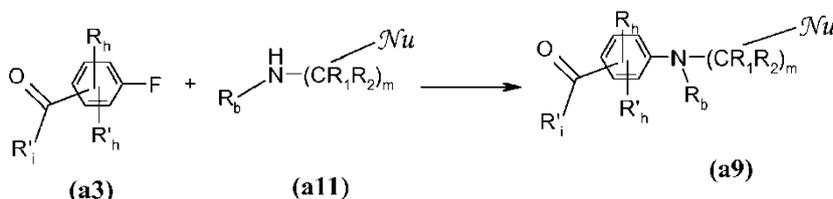
Electrófilos E	Nucleófilos Nu	Enlaces covalentes T _a
Ésteres activados*	Aminas	Carboxamidas
Acilazidas**	Aminas	Carboxamidas
Acilhaluros	Aminas	Carboxamidas
Acilhaluros	Alcoholes	Ésteres
Acilcianuros	Alcoholes	Ésteres
Acilcianuros	Aminas	Carboxamidas
Haluros de alquilo	Aminas	Alquilaminas
Haluros de alquilo	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Haluros de alquilo	Tioles	Tioésteres
Haluros de alquilo	Alcoholes	Éteres
Ácido sulfónicos y sus sales	Tioles	Tioéteres
Ácido sulfónicos y sus sales	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Ácido sulfónicos y sus sales	Alcoholes	Éteres
Anhídridos	Alcoholes	Ésteres
Anhídridos	Aminas	Carboxamidas
Haluros de arilo	Tioles	Tioéteres
Haluros de arilo	Aminas	Arilaminas
Aziridinas	Tioles	Tioéteres
Ácidos carboxílicos	Aminas	Carboxamidas
Ácidos carboxílicos	Alcoholes	Ésteres
Carbodiimidas	Ácidos carboxílicos	N-acilureas o anhídridos
Diazoalcanos	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Epóxidos	Tioles	Tioéteres
Haloacetamidas	Tioles	Tioéteres
Ésteres de imida	Aminas	Amidinas
Isocianatos	Aminas	Ureas
Isocianatos	Alcoholes	Uretanos
Isotiocianatos	Aminas	Tioureas
Maleimidas	Tioles	Tioéteres
Ésteres sulfónicos	Aminas	Alquilaminas
Ésteres sulfónicos	Tioles	Tioéteres
Ésteres sulfónicos	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Ésteres sulfónicos	Alcoholes	Éteres

Electrófilos E	Nucleófilos Nu	Enlaces covalentes T _a
Haluros de sulfonilo	Aminas	Sulfonamidas
* los ésteres activados de la fórmula general -CO-LG donde LG representa un grupo saliente tal como oxisuccinimidilo, oxibenzotriazolilo o ariloxi opcionalmente sustituido;		
** las acilazidas pueden someterse a transposición para dar isocianatos.		

Estas reacciones son conocidas por el experto y se describen en la bibliografía. Se puede hacer referencia al libro Advanced Organic Chemistry (ISBN 0-471-60180-2).

5 Los compuestos **(a10)** son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía. Se puede hacer mención de la publicación Comprehensive Heterocyclic Chemistry III, 2008, capítulo 4.11, páginas 893-954 y capítulo 13.10, páginas 299-319. Ciertos compuestos están disponibles comercialmente.

Los compuestos **(a9)** son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía. Algunos de ellos están disponibles comercialmente. Su síntesis implica hacer reaccionar una amina primaria o secundaria (compuestos **(a11)**) con un fluorobenzaldehído (compuestos **(a3)**). Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:

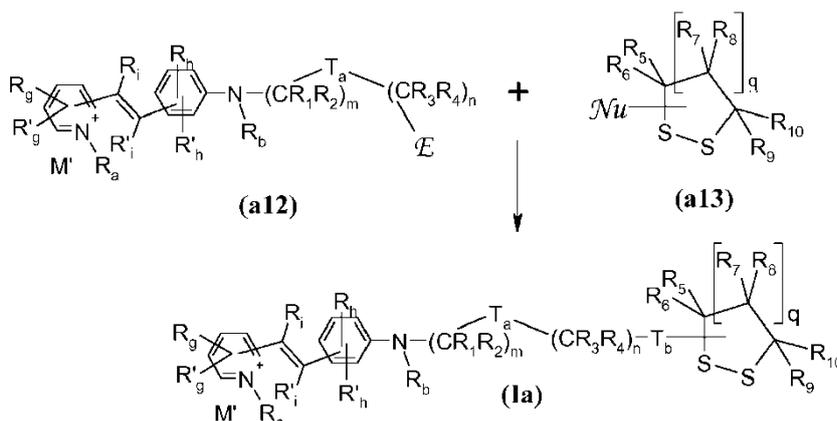


10

donde R₁, R₂, R_b, m, Nu, R_h, R'_h y q son como se han definido anteriormente.

Los compuestos **(a3)** y **(a11)** son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía. Algunos de ellos están disponibles comercialmente.

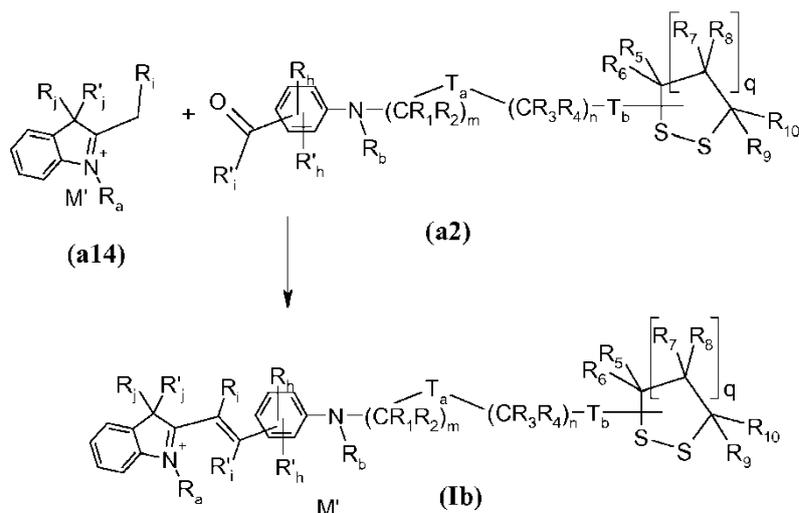
15 Otra variante de la síntesis implica hacer reaccionar un compuesto **(a12)** con un compuesto heterocíclico **(a13)**. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



donde R₁ a R₁₀, R_a, R_b, G, m, n, T_a, T_b, E, Nu, R_g, R'_g, R_i, R'_i, R_h, R'_h, M' y q son como se han definido anteriormente.

20 Los compuestos **(a13)** son conocidos por el experto y su síntesis se describe en Comprehensive Heterocyclic Chemistry III, 2008, capítulo 4.11, páginas 893-954 y capítulo 13.10, páginas 299-319. Algunos compuestos también están disponibles comercialmente.

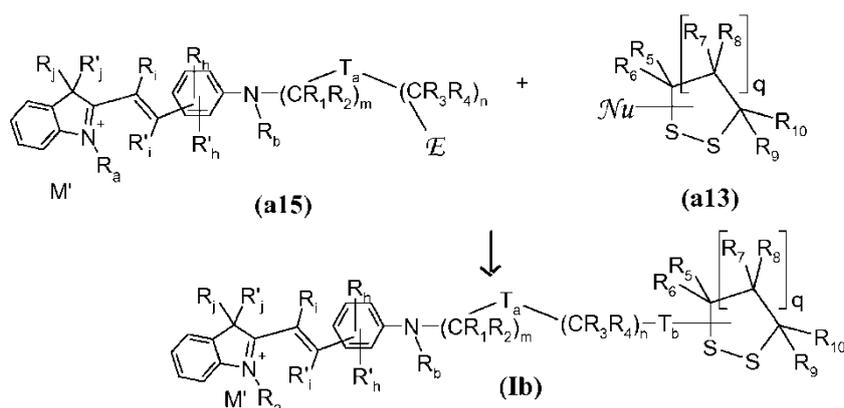
Los tintes de la fórmula **(1b)** se pueden sintetizar por las vías de síntesis descritas anteriormente para los tintes de la fórmula **(1a)**. La principal diferencia es que los compuestos **(a14)**, compuestos que contienen una unidad de indolinio, se usan en lugar de los compuestos **(a1)**, compuestos que contienen una unidad de piridinio. La reacción con los compuestos **(a14)** se ejemplifica en el siguiente esquema:



donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_h , R'_h , M' y q son como se han definido anteriormente.

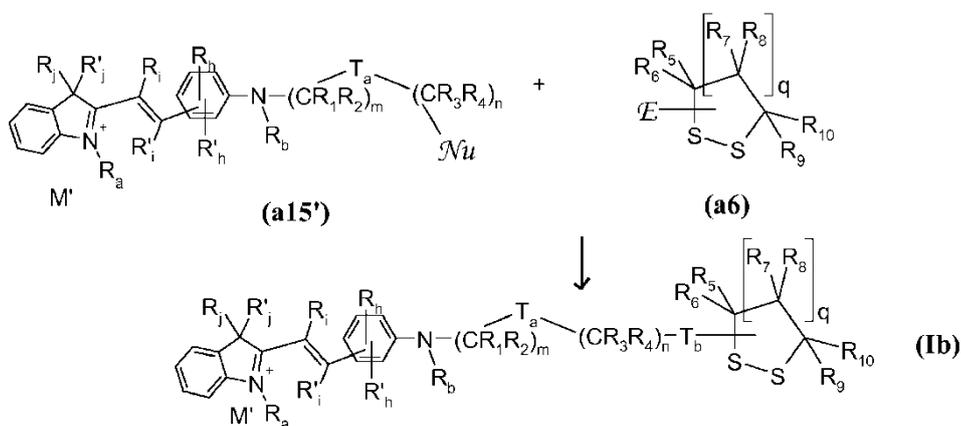
Los compuestos (a14) son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía. Algunos de ellos están disponibles comercialmente

- 5 Alternativamente, los compuestos (Ib) se pueden sintetizar por una reacción de condensación entre un compuesto (a15) y un compuesto (a13). La reacción con los compuestos (a15) se ejemplifica en el siguiente esquema:



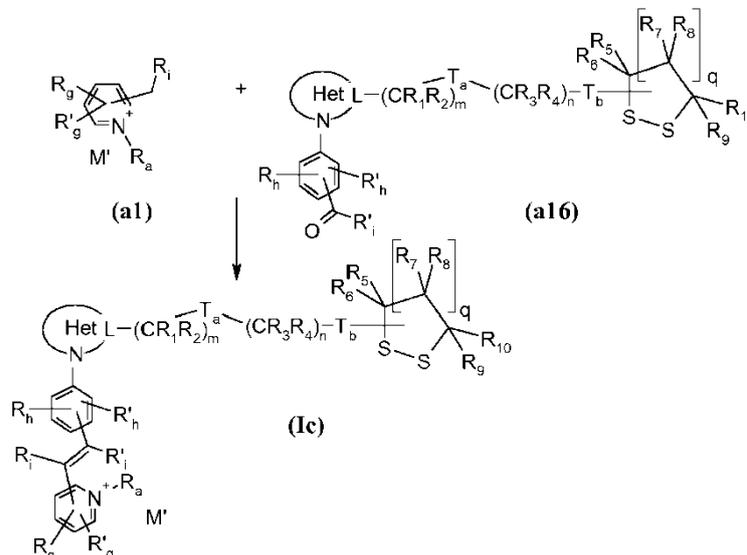
donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_h , R'_h , M' y q son como se han definido anteriormente.

- 10 Una variante de esta síntesis es una reacción de condensación entre un compuesto (a15') y un compuesto (a6). La reacción con los compuestos (a15') se ejemplifica en el siguiente esquema:



donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_h , R'_h , M' y q son como se han definido anteriormente.

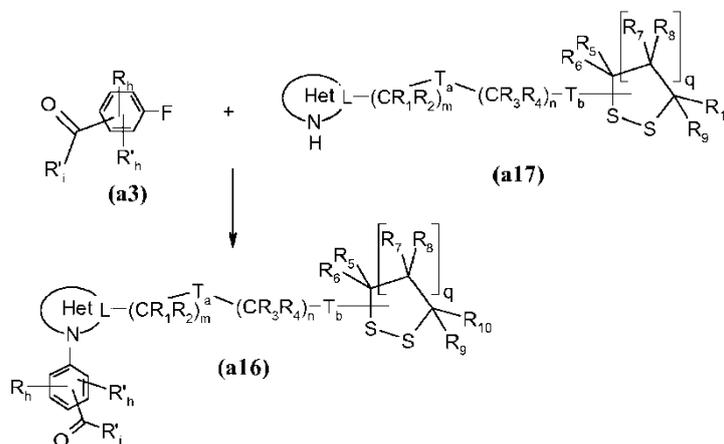
Los tintes de la fórmula **(Ic)** se pueden sintetizar por una reacción de condensación entre un compuesto **(a1)** y un compuesto **(a16)**. Esta reacción se conoce bien por el experto, y es una reacción de Knoevenagel, que implica condensar un aldehído con un nucleófilo de tipo metilo activado. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



5 donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_h , R'_h , M' , Het , L y q son como se han definido anteriormente.

Los compuestos **(a1)** son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía. Algunos de ellos están disponibles comercialmente.

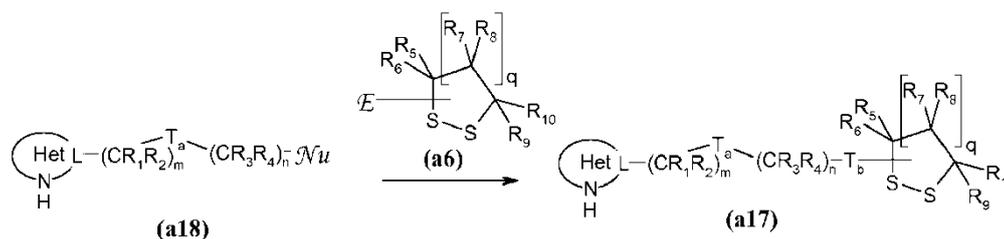
10 Los compuestos **(a16)** se pueden sintetizar por una sustitución nucleófila reacción entre un compuesto **(a3)** y un compuesto **(a17)**. Esta reacción se conoce bien por el experto.



donde R_1 a R_{10} , R_b , G , m , n , T_a , T_b , E , Nu , R_i , R'_i , R_h , R'_h , M , Het , L y q son como se han definido anteriormente.

Los compuestos de fluorobenzaldehído **(a3)** son conocidos por el experto y/o están disponibles comercialmente.

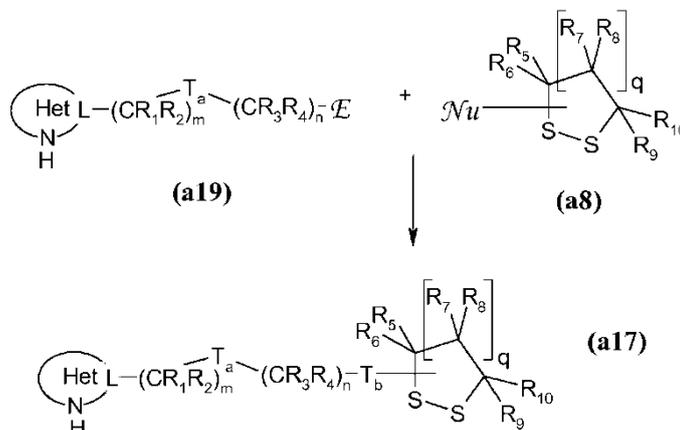
15 Los compuestos **(a17)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a18)** y un compuesto **(a6)**. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



donde R₁ a R₁₀, G, m, n, T_a, T_b, E, Nu, Het, L y q son como se han definido anteriormente.

Los compuestos (a18) son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía. Algunos de ellos están disponibles comercialmente, y los compuestos (a6) son como se han descrito anteriormente.

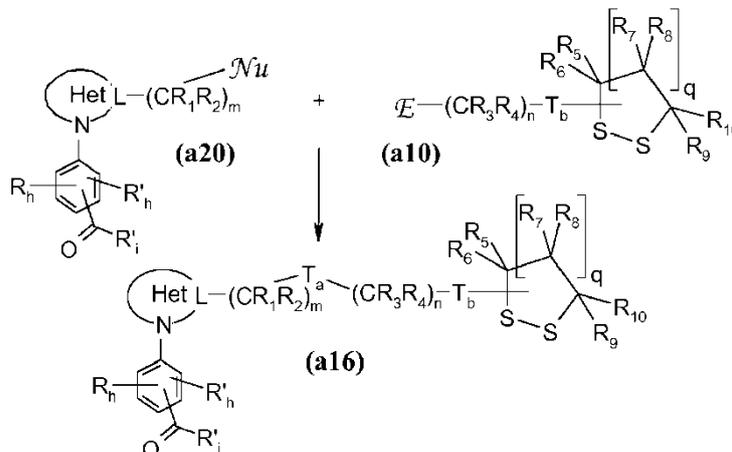
- 5 Alternativamente, los compuestos (a17) se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto (a19) y un compuesto (a8). Esta reacción se ejemplifica por el siguiente esquema:



donde R₁ a R₁₀, G, m, n, T_a, T_b, E, Nu, Het, L y q son como se han definido anteriormente.

Los compuestos (a19) son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía. Algunos de ellos están disponibles comercialmente, y los compuestos (a8) son como se han descrito anteriormente.

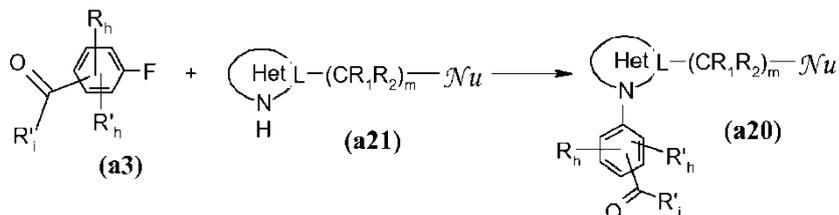
- 10 Alternativamente, los compuestos (a16) se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto (a20) y un compuesto (a10). Esta reacción se ejemplifica por el siguiente esquema:



donde R₁ a R₁₀, R_a, R_b, G, m, n, T_a, T_b, E, Nu, R_i, R_i', R_h, R_h', Het, L y q son como se han definido anteriormente.

Los compuestos (a20) se pueden sintetizar haciendo reaccionar una amina secundaria con un fluorobenzaldehído. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:

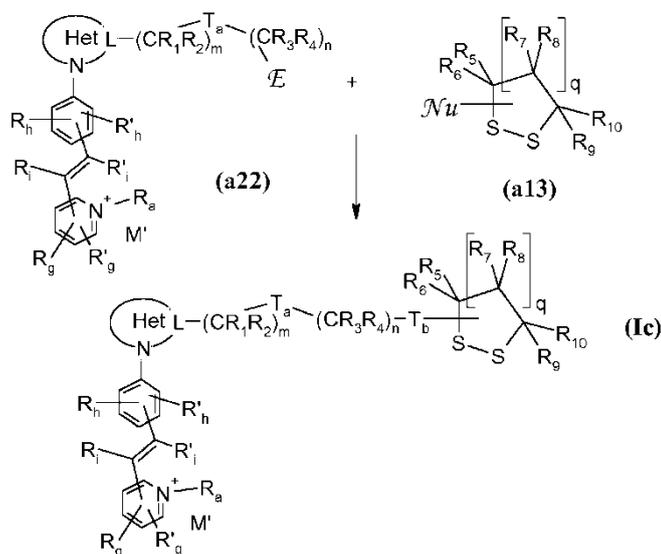
- 15



donde R₁, R₂, R_a, R_b, m, n, T_a, T_b, Nu, R_i, R_i', R_h, R_h', Het, L y q son como se han definido anteriormente.

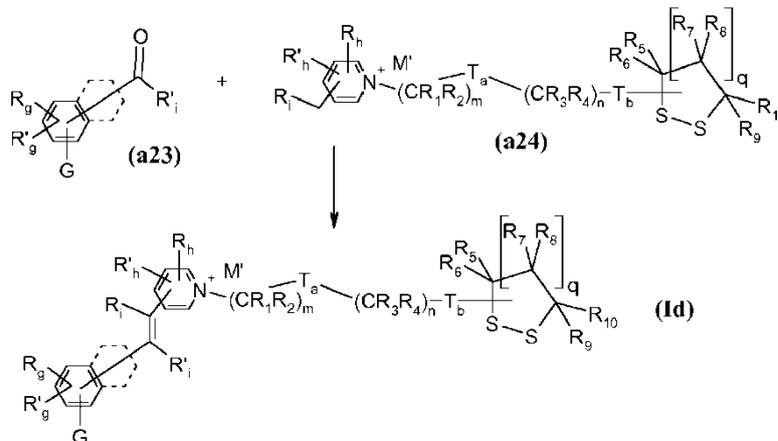
Los compuestos (a3) y (a21) son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía. Algunos de ellos están disponibles comercialmente.

Otra variante de la síntesis de los compuestos **(Ic)** implica hacer reaccionar un compuesto **(a22)** con un compuesto **(a13)** según el siguiente esquema:



5 donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_h , R'_h , M' , Het , L y q son como se han definido anteriormente; los compuestos **(a13)** son como se han descrito anteriormente.

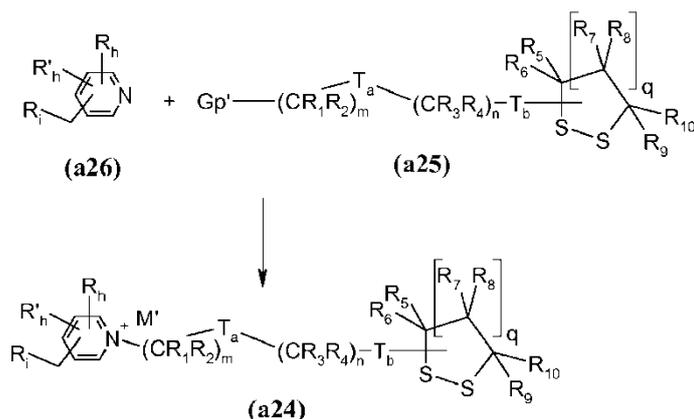
Los tintes de la fórmula **(Id)** se pueden sintetizar por una reacción de condensación entre un compuesto **(a23)** y un compuesto **(a24)**. Esta reacción se conoce bien por el experto, y es una reacción de Knoevenagel, que implica condensar un aldehído con un nucleófilo de tipo metilo activado. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



10 donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_h , R'_h , M' y q son como se han definido anteriormente.

Los compuestos **(a23)** son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía. Algunos de ellos están disponibles comercialmente.

15 Los compuestos **(a24)** se pueden sintetizar por una reacción de cuaternización entre un compuesto electrófilo **(a25)** y un compuesto de piridina **(a26)**. Esta reacción se conoce bien por el experto.



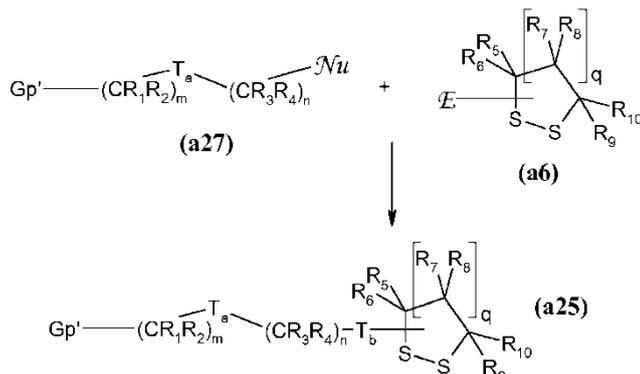
donde R₁ a R₁₀, R_a, R_b, m, n, T_a, T_b, E, Nu, R_i, R'_i, M' y q son como se han definido anteriormente.

El grupo Gp' representa un grupo saliente que cuando se ha dejado da lugar a un contraión aniónico. Se puede hacer mención de haluros tales como yoduro, bromuro y cloruro, y del grupo mesilato, sulfato, fosfato, triflato o tosilato.

5

Los compuestos (a26) son conocidos por el experto y están disponibles comercialmente.

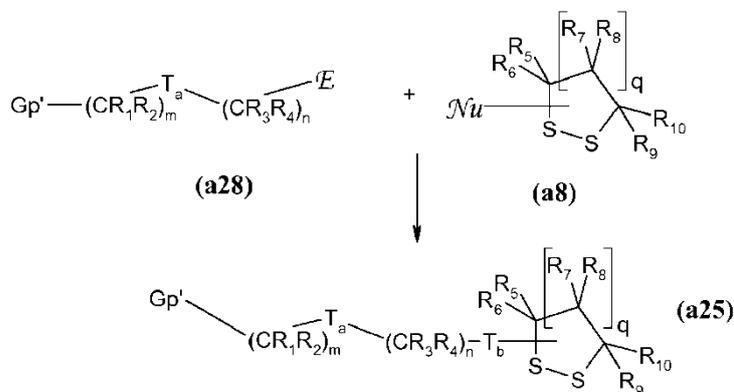
Los compuestos (a25) se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto (a27) y un compuesto (a6). Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



10 donde R₁ a R₁₀, R_a, R_b, m, n, T_a, T_b, E, Nu, M y q son como se han definido anteriormente.

Los compuestos (a6) y (a27) son conocidos por el experto y están disponibles comercialmente.

Alternativamente, los compuestos (a25) se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto (a28) y un compuesto (a8). Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:

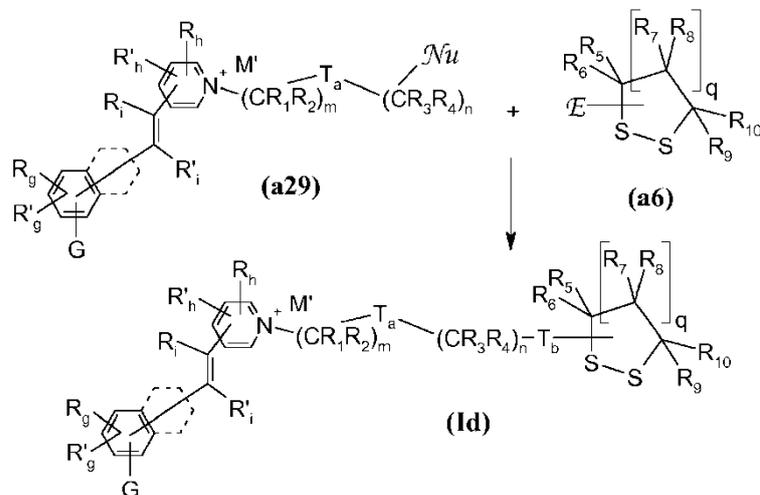


15 donde R₁ a R₁₀, R_a, R_b, G, m, n, T_a, T_b, E, Nu, R₉, R'₉, R_i, R'_i, R_n, R'_n, M y q son como se han definido anteriormente.

Los compuestos (a28) son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía. Algunos de ellos están disponibles comercialmente.

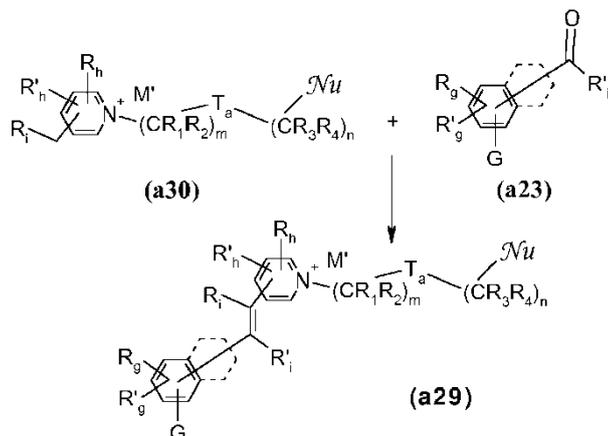
Los compuestos **(a8)** se describen anteriormente.

Alternativamente, los compuestos **(1d)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a29)** y un compuesto **(a6)**. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



- 5 donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_h , R'_h , M y q son como se han definido anteriormente; y los compuestos **(a6)** son como se han descrito anteriormente.

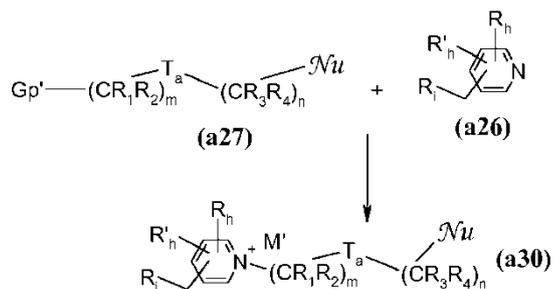
Los compuestos **(a29)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a30)** y un compuesto **(a23)**. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



- 10 donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_h , R'_h , M y q son como se han definido anteriormente.

Los compuestos **(a23)** son como se han definido anteriormente.

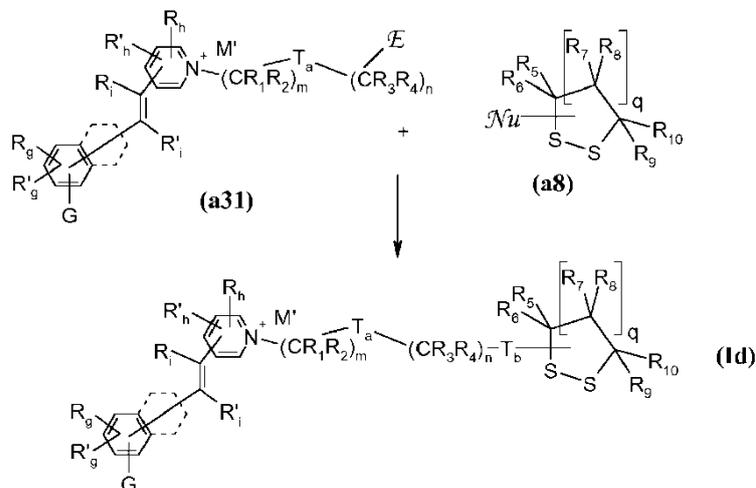
Los compuestos **(a30)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a27)** y un derivado de piridina **(a26)**. Esta reacción se ejemplifica por el siguiente esquema:



- 15 donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_h , R'_h , M y q son como se han definido anteriormente.

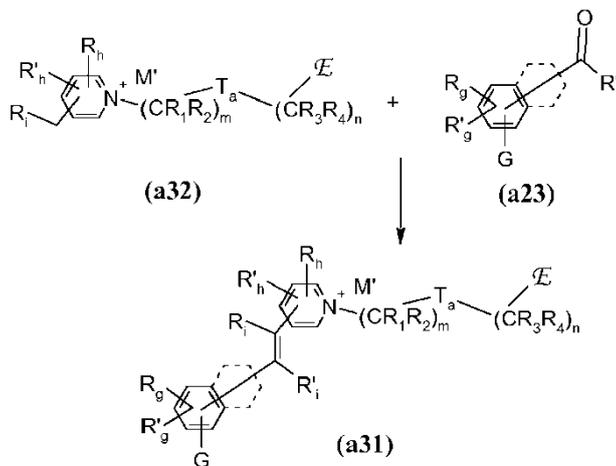
Los compuestos **(a27)** y **(a26)** son como se han definido anteriormente. Son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía. Algunos de ellos están disponibles comercialmente.

Otra variante de la síntesis implica hacer reaccionar un compuesto **(a31)** con los compuestos **(a8)**



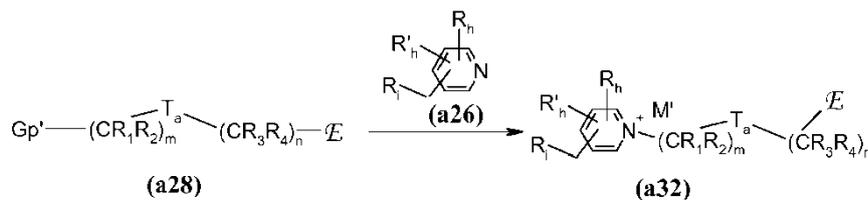
- 5 donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_h , R'_h , M y q son como se han definido anteriormente; y los compuestos **(a8)** son como se han descrito anteriormente.

Los compuestos **(a31)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a32)** y un compuesto **(a23)**. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



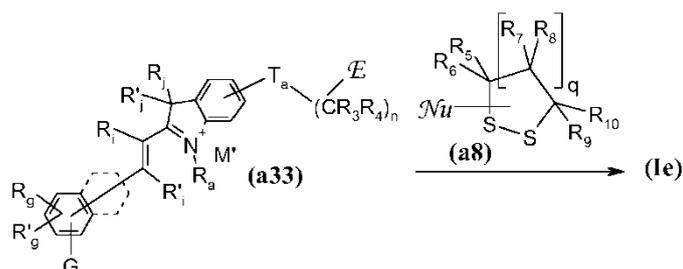
- 10 donde R_1 a R_4 , R_a , R_b , G , m , n , T_a , E , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_h , R'_h , M y q son como se han definido anteriormente; y los compuestos **(a23)** son como se han definido anteriormente.

Los compuestos **(a32)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a28)** y un compuesto **(a26)**. Esta reacción se ejemplifica por el siguiente esquema:



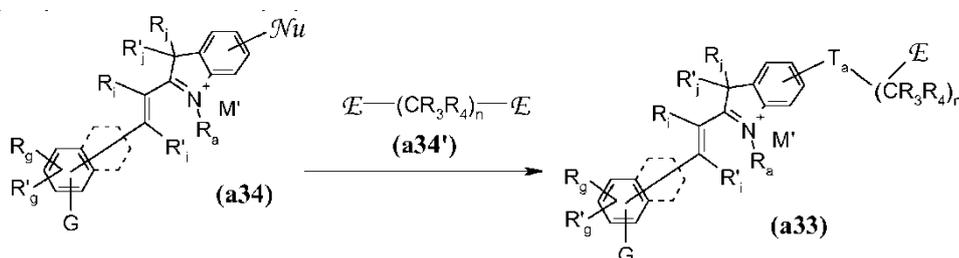
- 15 donde R_1 a R_4 , R_a , R_b , m , n , T_a , E , R_i , R'_i , R_h , R'_h , M' y Gp' son como se han definido anteriormente; y los compuestos **(a28)** y **(a26)** se describen anteriormente. Son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía. Algunos de ellos están disponibles comercialmente.

Los compuestos **(1e)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a33)** y un compuesto **(a8)**. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



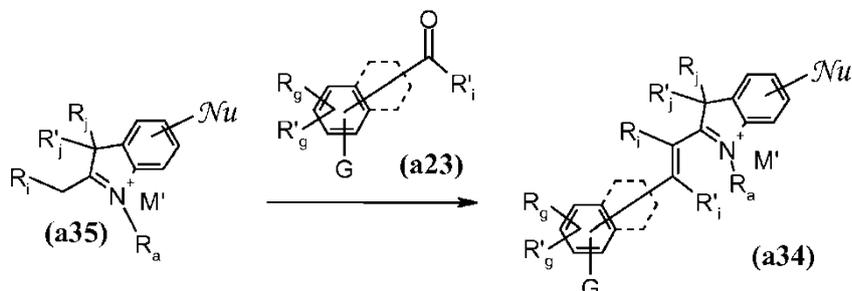
donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_j , R'_j , R_n , R'_n , M' y q son como se han definido anteriormente; y los compuestos **(a8)** se describen anteriormente.

5 Los compuestos **(a33)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a34)** y un compuesto **(a34')**. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



donde R_3 , R_4 , R_a , R_b , G , m , n , T_a , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_j , R'_j y M' son como se han definido anteriormente; los compuestos **(a34)** son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía. Algunos de ellos están disponibles comercialmente.

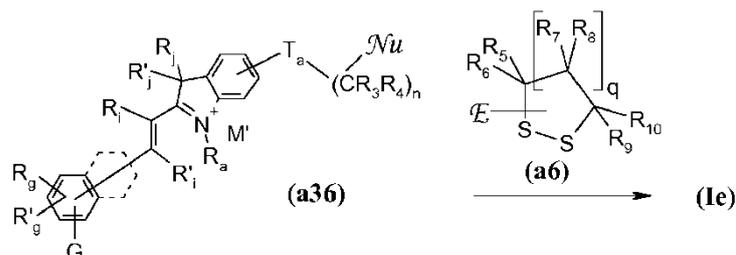
10 Los compuestos **(a34)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a35)** y un compuesto **(a23)**. Esta reacción se ejemplifica con el siguiente esquema:



donde **(1e)**, R_a , G , m , n , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_j , R'_j y M' son como se han definido anteriormente.

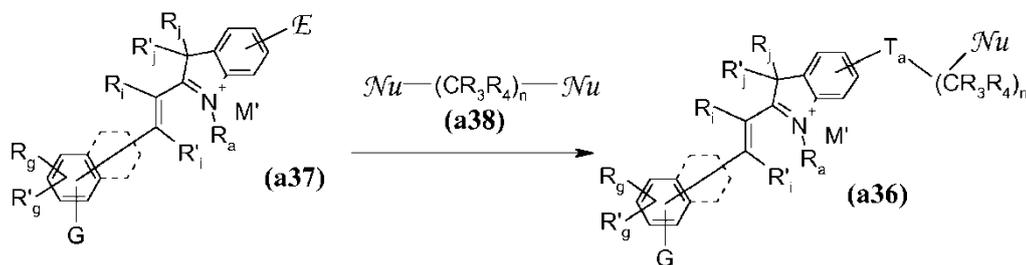
15 Los compuestos **(a35)** son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía. Algunos de ellos están disponibles comercialmente, y los compuestos **(a23)** son como se han definido anteriormente.

Alternativamente, los compuestos **(1e)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a36)** y un compuesto **(a6)**. Esta reacción se ejemplifica con el siguiente esquema:



20 donde **(1e)**, R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_j , R'_j , R_n , R'_n , M' y q son como se han definido anteriormente; y los compuestos **(a6)** son como se han descrito anteriormente.

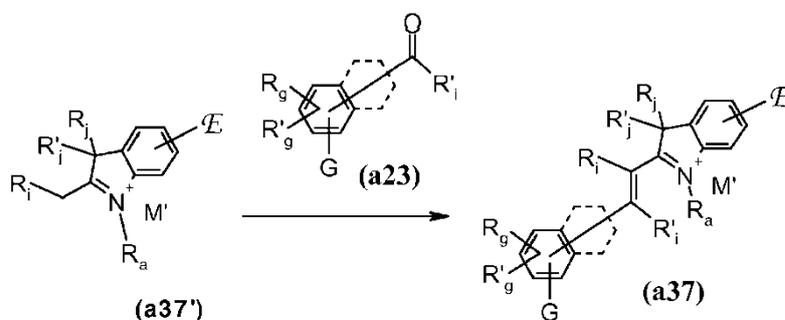
Los compuestos **(a36)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a37)** y un compuesto **(a38)**. Esta reacción se ejemplifica con el siguiente esquema:



donde $R_3, R_4, R_a, R_b, G, m, n, T_a, E, Nu, R_g, R'_g, R_i, R'_i, R_j, R'_j, M'$ y q son como se han definido anteriormente.

- 5 Los compuestos **(a38)** son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía. Algunos de ellos están disponibles comercialmente.

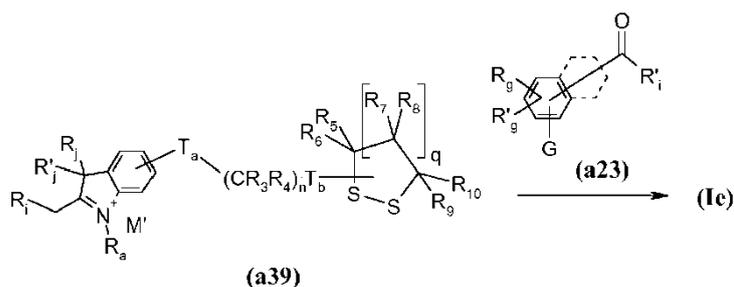
Los compuestos **(a37)** se pueden sintetizar por una reacción entre un derivado de indolinio **(a37')** y un compuesto que contiene un grupo carbonilo **(a23)**. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



- 10 donde $R_a, G, m, n, E, R_g, R'_g, R_i, R'_i, R_j, R'_j, R_h, R'_h$ y M' son como se han definido anteriormente.

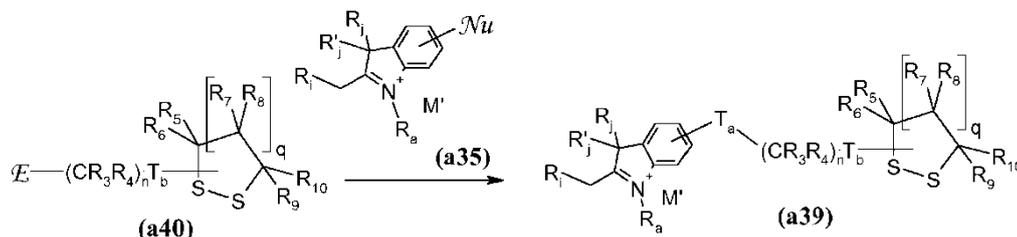
Los compuestos **(a37')** son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía. Algunos de ellos están disponibles comercialmente y los compuestos **(a23)** son como se han descrito anteriormente.

Los compuestos **(Ie)** también se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto que contiene un grupo carbonilo **(a23)** y un compuesto **(a39)**. Esta reacción se ejemplifica con el siguiente esquema:



- 15 donde **(Ie)**, R_1 a $R_{10}, R_a, R_b, G, m, n, T_a, T_b, E, Nu, R_g, R'_g, R_i, R'_i, R_j, R'_j, R_h, R'_h, M'$ y q son como se han definido anteriormente; los compuestos **(a23)** se describen anteriormente.

Los compuestos **(a39)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a40)** y un compuesto **(a35)**. Esta reacción se ejemplifica con el siguiente esquema:

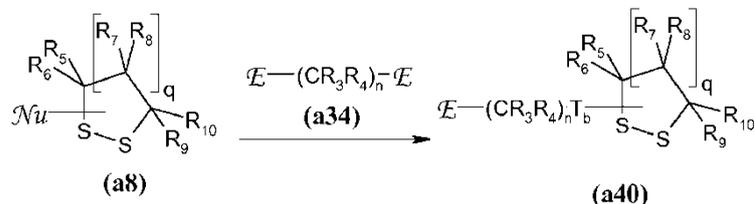


- 20
- 39

donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_j , R'_j , R_h , R'_h , M' y q son como se han definido anteriormente.

Los compuestos **(a35)** son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía. Algunos de ellos están disponibles comercialmente. Los compuestos **(a40)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a34)** y un compuesto **(a8)**. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:

5

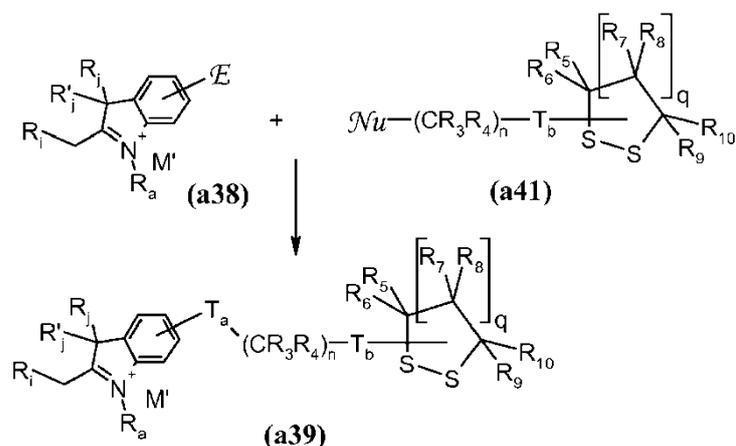


donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_h , R'_h y q son como se han definido anteriormente.

Los compuestos **(a8)** y **(a34)** son conocidos por el experto, y algunos de ellos están disponibles comercialmente.

Alternativamente, los compuestos **(a39)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a41)** y un compuesto **(a38)**. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:

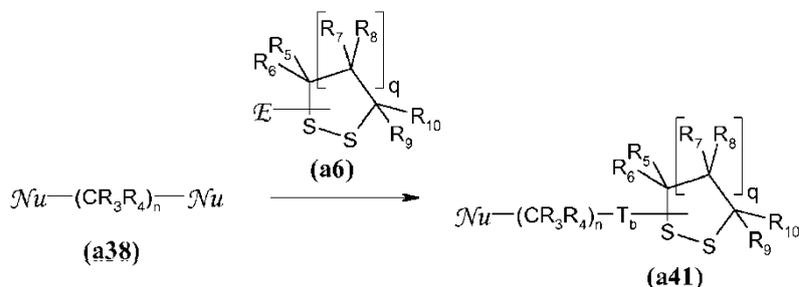
10



donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_j , R'_j , R_h , R'_h , M y q son como se han definido anteriormente.

Los compuestos **(a38)** son conocidos por el experto y están disponibles comercialmente.

15 Los compuestos **(a41)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a6)** y un compuesto **(a38)**. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:

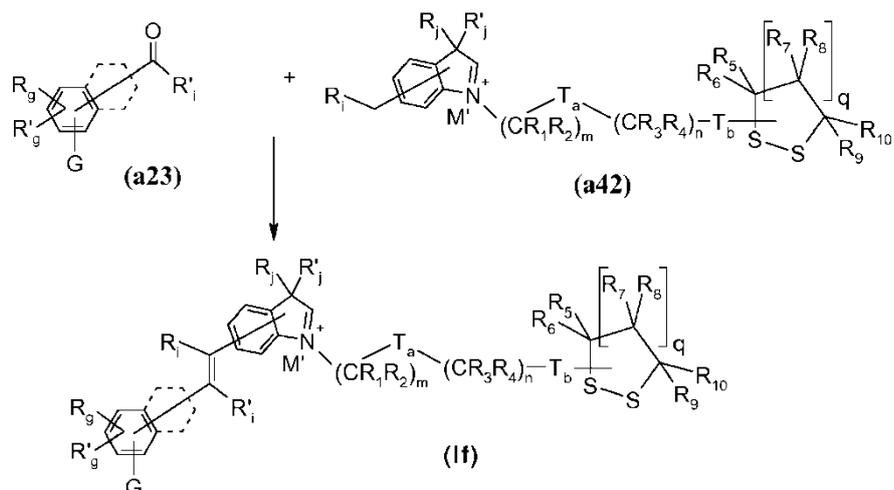


donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_h , R'_h , M y q son como se han definido anteriormente.

Los compuestos **(a6)** se describen anteriormente. Los compuestos **(a38)** son conocidos por el experto y están disponibles comercialmente.

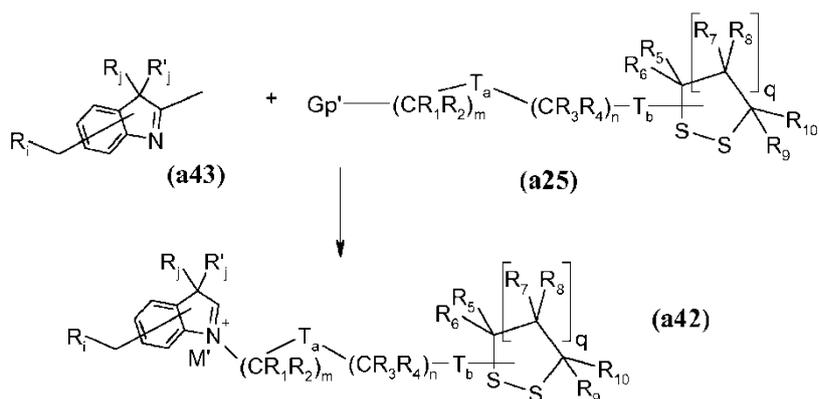
20

Los compuestos **(lf)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a23)** y un compuesto **(a42)**. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_j , R'_j , R_h , R'_h , M y q son como se han definido anteriormente. Los compuestos **(a23)** son como se han descrito anteriormente.

5 Los compuestos **(a42)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a43)** y un compuesto **(a25)**. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:

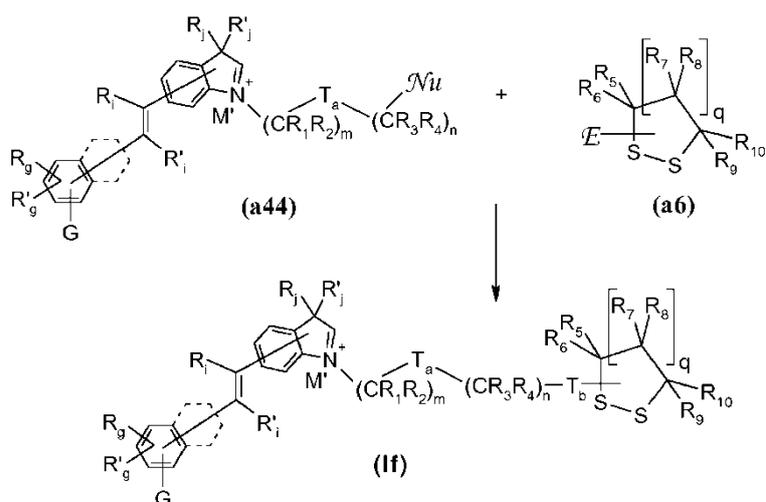


donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_j , R'_j , R_h , R'_h , M y q son como se han definido anteriormente.

10 El grupo Gp' representa un grupo saliente que, una vez liberado, generará un contraión aniónico M' . Se puede hacer mención de haluros tales como yoduro, bromuro y cloruro, y del grupo trifato, mesilato, sulfato, fosfato o tosilato.

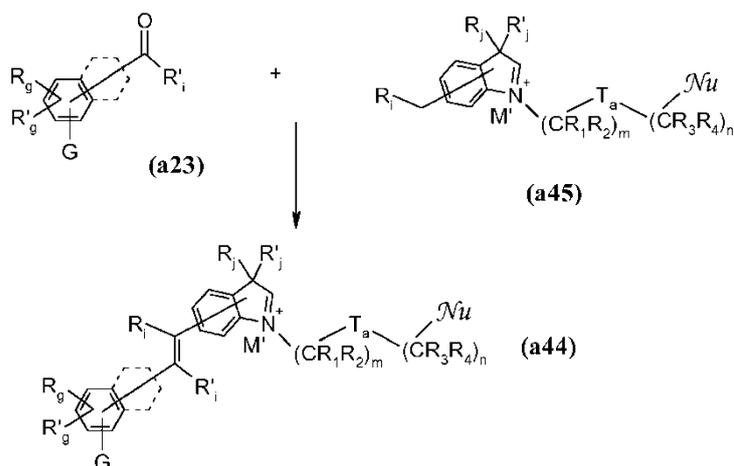
Los compuestos **(a43)** son conocidos por el experto y están disponibles comercialmente. Los compuestos **(a25)** son como se han descrito anteriormente.

Alternativamente, los compuestos **(If)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a44)** y un compuesto **(a6)**. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



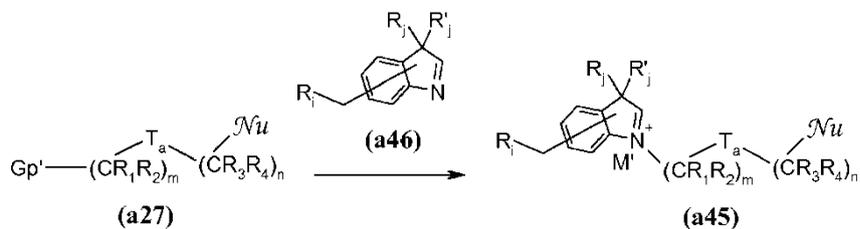
donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_j , R'_j , R_h , R'_h , M y q son como se han definido anteriormente. Los compuestos **(a6)** son como se han descrito anteriormente.

5 Los compuestos **(a44)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a45)** y un compuesto **(a23)**. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



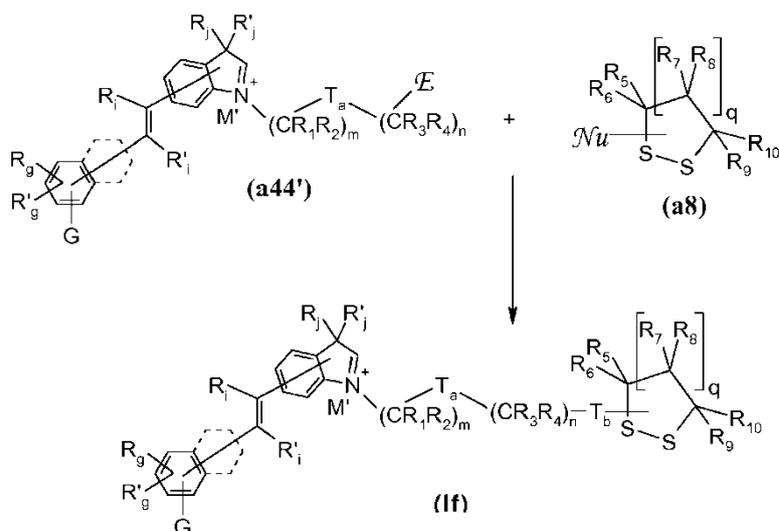
donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_j , R'_j , R_h , R'_h , M y q son como se han definido anteriormente. Los compuestos **(a23)** son como se han descrito anteriormente.

10 Los compuestos **(a45)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a46)** y un compuesto **(a27)**. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



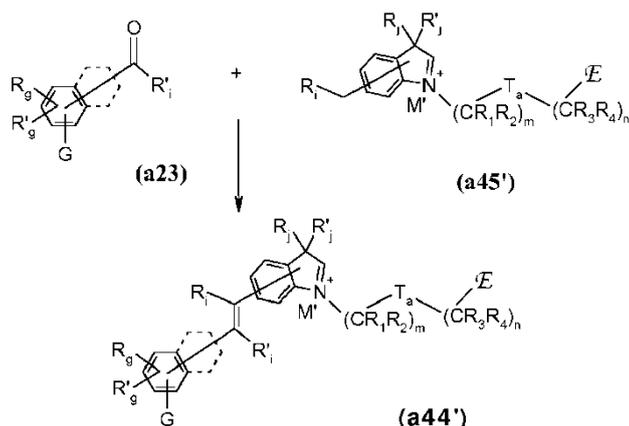
donde R_1 a R_4 , G , m , n , T_a , Nu , R_i , R'_i , R_j , R'_j , y M son como se han definido anteriormente; los compuestos **(a27)** son como se han descrito anteriormente. Los compuestos **(a46)** son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía.

15 Alternativamente, los compuestos **(If)** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a44')** y un compuesto **(a8)**. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



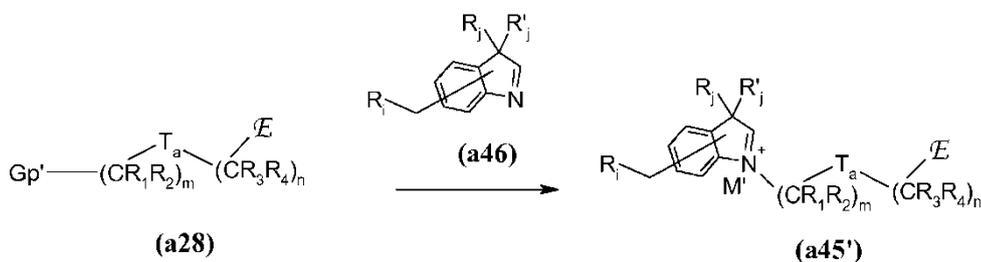
donde R_1 a R_{10} , R_a , R_b , G , m , n , T_a , T_b , E , Nu , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_j , R'_j , M y q son como se han definido anteriormente. Los compuestos **(a8)** son como se han descrito anteriormente.

5 Los compuestos **(a44')** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a45')** y un compuesto **(a23)**. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



donde R_1 a R_4 , G , m , n , T_a , T_b , E , R_g , R'_g , R_i , R'_i , R_j , R'_j y M son como se han definido anteriormente. Los compuestos **(a23)** son como se han descrito anteriormente.

10 Los compuestos **(a45')** se pueden sintetizar por una reacción entre un compuesto **(a46)** y un compuesto **(a28)**. Esta reacción se ejemplifica en el siguiente esquema:



donde R_1 a R_4 , G , m , n , T_a , E , R_i , R'_i , R_j , R'_j y M son como se han definido anteriormente. Los compuestos **(a28)** y **(a46)** son como se han descrito anteriormente.

II. Composición que comprende el tinte de la fórmula (I)

15 Es un objeto adicional de la invención una composición de coloración como se define en la reivindicación 17. En una realización, el tinte de la fórmula (I) es un tinte fluorescente.

Además de la presencia de al menos un tinte fluorescente de la fórmula (I), la composición de la invención también puede incluir un agente reductor.

Preferentemente, la composición no contiene un agente reductor.

5 La composición de coloración que se puede usar en la invención generalmente comprende una cantidad de tinte de la fórmula (I) de entre 0,001 % y 50 %, con respecto al peso total de la composición. Preferentemente, esta cantidad es entre 0,005 % y 20 % en peso y más preferentemente todavía entre 0,01 % y 5 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

10 La composición de coloración puede comprender además tintes directos adicionales. Estos tintes directos se seleccionan, por ejemplo, de tintes directos de nitrobenzono neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos azoicos neutros, ácidos o catiónicos, tintes de tetraazapentametina, tintes de quinona neutros, ácidos o catiónicos y especialmente tintes de antraquinona, tintes directos de azina, tintes directos de triarilmetano, tintes directos de indoamina y tintes directos naturales.

15 Los tintes directos naturales incluyen lawsona, juglona, alizarina, purpurina, ácido carmínico, ácido kermésico, purpurogalina, protocatecaldehído, índigo, isatina, curcumina, espinulosina y apigenidina. También es posible usar extractos o decocciones que contienen estos tintes naturales, y especialmente cataplasmas o extractos basados en henna.

La composición de coloración puede comprender una o más bases de oxidación y/o uno o más acopladores que se usan convencionalmente para el teñido de fibras queratinosas.

20 Las bases de oxidación incluyen para-fenilendiaminas, bisfenilalquilendiaminas, para-aminofenoles, bis-para-aminofenoles, orto-aminofenoles, bases heterocíclicas y sus sales de adición.

Estos acopladores incluyen en particular meta-fenilendiaminas, meta-aminofenoles, meta-difenoles, acopladores naftalénicos, acopladores heterocíclicos y sus sales de adición.

El acoplador o acopladores están cada uno generalmente presentes en una cantidad de entre 0,001 % y 10 % en peso del peso total de la composición de coloración, preferentemente entre 0,005 % y 6 %.

25 La base o bases de oxidación presentes en la composición de coloración generalmente están cada una presentes en una cantidad de entre 0,001 % y 10 % en peso del peso total de la composición de coloración, preferentemente entre 0,005 % y 6 % en peso.

30 En términos generales, las sales de adición de las bases de oxidación y de los acopladores que se pueden usar en el contexto de la invención se seleccionan particularmente de las sales de adición con un ácido, tales como los clorhidratos, bromhidratos, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, bencenosulfonatos, fosfatos y acetatos, y las sales de adición con una base, tales como los hidróxidos de metales alcalinos, por ejemplo hidróxido sódico acuoso, hidróxido potásico acuoso, amoniaco acuoso, aminas o alcanolaminas.

35 El medio apropiado para teñir, también denominado vehículo de teñido, es un medio cosmético que generalmente está compuesto de agua o de una mezcla de agua y al menos un disolvente orgánico. El disolvente orgánico incluye, por ejemplo, alcanoles C₁-C₄ inferiores, tales como etanol e isopropanol; polioles y poliálcoholes tales como 2-butoxietanol, propilenglicol, monometil éter de propilenglicol, monoetil éter y monometil éter de dietilenglicol, y también alcoholes aromáticos tales como alcohol bencílico o fenoxietanol, y sus mezclas.

40 Los disolventes, cuando están presentes, están preferentemente presentes en proporciones de preferentemente entre 1 % y 99 % en peso, aproximadamente, con respecto al peso total de la composición de coloración, e incluso más preferentemente entre 5 % y 95 % en peso, aproximadamente.

45 La composición de coloración puede comprender además diversos adyuvantes que son convencionalmente usados en las composiciones de teñido del pelo, tales como tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros y de ión bipolar, o sus mezclas, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros y de ión bipolar, o sus mezclas, espesantes orgánicos o inorgánicos, y especialmente espesantes asociativos poliméricos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, antioxidantes, penetrantes, secuestrantes, fragancias, tampones, dispersantes, agentes de acondicionamiento tales como, por ejemplo, siliconas volátiles o no volátiles con o sin modificación, tales como aminosiliconas, y formadores de película, ceramidas, conservantes, opacificantes y polímeros conductores.

Los adyuvantes anteriores están presentes generalmente en una cantidad, para cada uno de ellos, de entre 0,01 % y 20 % en peso, con respecto al peso de la composición.

50 El experto garantizará, por supuesto, que este o estos posibles compuestos adicionales se seleccionen de tal forma que las propiedades ventajosas intrínsecamente asociadas a la composición de coloración según la invención no sean adversamente afectadas, o no sean adversamente sustancialmente afectadas, por la adición o adiciones previstas.

El pH de la composición de coloración generalmente es entre 3 y 14 aproximadamente, y preferentemente entre 5 y 11 aproximadamente. Se puede ajustar al valor deseado usando agentes acidificantes o alcalinizantes que se usan comúnmente en el teñido de fibras queratinosas, o incluso con la ayuda de sistemas convencionales de tampón.

5 Los agentes acidificantes incluyen, a modo de ejemplo, ácidos orgánicos o inorgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido ortofosfórico, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos tales como ácido acético, ácido tartárico, ácido cítrico y ácido láctico, y ácidos sulfónicos.

Los agentes alcalinizantes incluyen, a modo de ejemplo, amoníaco acuoso, carbonatos de metales alcalinos, alcanolaminas tales como mono-, di- y trietanolaminas, y sus derivados, hidróxido sódico o hidróxido potásico, y los compuestos de la siguiente fórmula (γ):



en cuya fórmula (γ):

- W_a es un residuo de alquileo (C_1-C_6) opcionalmente interrumpido por uno o más heteroátomos tales como O o N, y/u opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C_1-C_6) o hidroxilo; en particular, W_a representa un grupo propileno que se sustituye opcionalmente por un grupo hidroxilo o un radical alquilo C_1-C_4 ;
- 15 - R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} y R_{a4} , que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 o hidroxialquilo C_1-C_4 .

La composición de coloración puede adoptar cualquiera de diversas formas, tales como la forma de un líquido, crema, gel, o cualquier otra forma apropiada para provocar el teñido de fibras queratinosas, y especialmente el pelo.

III. Método de teñido y/o aclarado usando el tinte de la fórmula (I)

20 Es otro objeto de la invención un método de teñido y/o aclarado de material queratinoso, especialmente material queratinoso oscuro, que implica aplicar a dicho material una composición que comprende al menos un tinte de la fórmula (I).

25 Según una realización particular, en el método de la invención, también se puede aplicar un agente reductor antes, al mismo tiempo que o después de la aplicación de la composición que comprende al menos un tinte fluorescente de la fórmula (I).

Preferentemente, no se emplea agente reductor en el método según la invención.

30 Según una variante, cuando la composición que comprende al menos un tinte fluorescente de la fórmula (I) se ha aplicado a los materiales queratinosos, la composición se deja durante un cierto tiempo y entonces los materiales queratinosos se aclaran, y/o se estrujan y/o se someten a un tratamiento térmico y/o se exponen a luz ultravioleta (UV).

El tiempo de tratamiento después de la aplicación de la composición que comprende al menos un tinte fluorescente de la fórmula (I) puede ser corto, por ejemplo, desde 0,1 segundos hasta 1 hora, en particular entre 5 minutos y 50 minutos, más particularmente entre 10 y 45 minutos, y preferentemente el tiempo de actuación es 30 minutos.

35 El tiempo del posterior tratamiento con calor puede ser corto, por ejemplo, desde 0,1 hasta 30 minutos. La temperatura es entre 40 °C y 250 °C, más particularmente entre 50 °C y 200 °C, y preferentemente desde 80 °C hasta 180 °C. Según una realización particular, el tratamiento térmico de las fibras queratinosas se lleva a cabo usando una herramienta de alisado para las fibras de queratina, o por medio de un casco de peinado, un secador o un emisor de infrarrojos.

40 Según una variante preferida de la invención, el método de teñido y/o aclarado según la invención implica aplicar a los materiales queratinosos la composición según la invención, y entonces estrujarlos y/o someterlos a un tratamiento térmico, en particular a una temperatura de entre 50 y 200 °C, más preferentemente entre 80 y 180 °C, con, por ejemplo, un alisador de pelo. En esta variante del método, el tratamiento térmico puede ir seguido de aclarado.

El tiempo del posterior tratamiento con UV es entre 1 segundo y 2 horas, preferentemente 30 minutos.

45 Una realización particular de la invención se refiere a un método en el que el compuesto de la fórmula (I) se puede aplicar directamente al pelo sin agente reductor, sin tratamientos reductores preliminares o posteriores.

5 También se puede usar además un tratamiento con un agente de oxidación. Se puede usar cualquier tipo de agente de oxidación convencional en la materia. Por tanto, se puede seleccionar de peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metal alcalino, persales tales como perboratos y persulfatos, y también enzimas, entre las que se puede hacer mención de peroxidasas, oxidorreductasas de 2 electrones tales como uricasas, y oxigenasas de 4 electrones tales como lacasas. Se prefiere particularmente el uso de peróxido de hidrógeno.

Este agente de oxidación se puede aplicar a las fibras antes o después de la aplicación de la composición que comprende al menos un compuesto de la fórmula (I).

10 La invención proporciona además un dispositivo o kit de teñido multi-compartimento, en el que un primer compartimento contiene una composición de coloración que comprende al menos un compuesto de la fórmula (I) y un segundo compartimento contiene un agente de oxidación.

Uno de estos compartimentos puede comprender además uno o varios de otros tintes de tipo tinte directo o tinte de oxidación.

15 La invención proporciona además un dispositivo o kit de teñido multi-compartimento en el que un primer compartimento contiene una composición de coloración que comprende al menos un compuesto de la fórmula (I) y un segundo compartimento contiene un agente reductor.

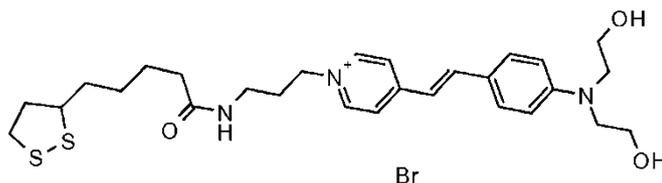
Uno de estos compartimentos puede comprender además uno o varios de otros tintes de tipo tinte directo o tinte de oxidación.

Cada uno de los dispositivos referidos anteriormente se puede equipar con un medio que permite suministrar la mezcla deseada al pelo, tal como, por ejemplo, los dispositivos descritos en la patente FR 2 586 913.

20 Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar la invención, pero no tienen carácter limitante. Los tintes fluorescentes de tior en los siguientes ejemplos se caracterizaron en su totalidad por métodos espectroscópicos y espectrométricos convencionales.

I - EJEMPLOS DE SÍNTESIS

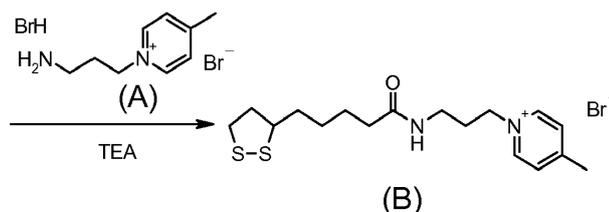
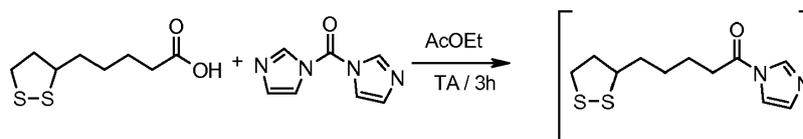
Ejemplo 1:



[1]

25

Etapa 1: Esquema de reacción

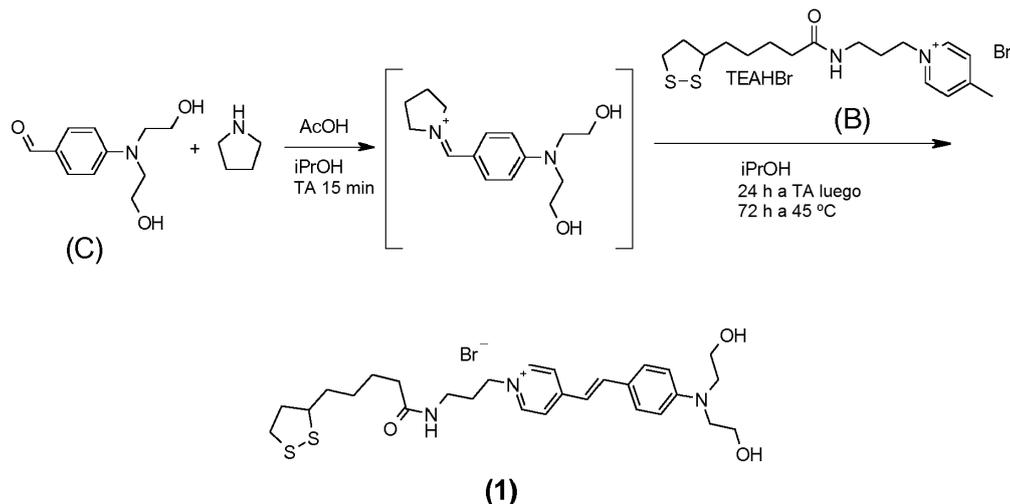


Procedimiento:

En un vaso de precipitados de 600 ml equipado con un agitador, y en ausencia de luz, se disuelven a temperatura ambiente en 100 ml de AcOEt 19,8 g (1,5 eq) de ácido lipoico.

Se introducen 16 g (1,5 eq) de carbonildiimidazol tal cual en pequeñas fracciones durante 5 minutos. Se observa el desprendimiento de gas (durante 15 minutos). Se vierte la mezcla de reacción, en ausencia de luz, sobre una disolución compuesta de 20,11 g (1 eq) de compuesto (A) en suspensión en 150 ml de metanol, y luego se neutraliza con 6,47 g (1 eq) de trietilamina. Se observa una ligera exoterma al final de la adición (20 °C a 25 °C). La mezcla de reacción se diluye con 1,5 l de diisopropil éter, dando cristales blancos de bromhidrato de trietilamina (TEAHBr) en una mezcla con un aceite (amarillento). Se decanta el diisopropil éter y entonces se destruye, dejando el aceite y los cristales (de TEAHBr) en el matraz. El aceite y los cristales se suspenden a temperatura ambiente en 50 ml de isopropanol (iPrOH) y entonces se filtra la mezcla. El producto insoluble se lava con 2 x 20 ml de iPrOH. El filtrado se evapora a sequedad dando el producto (B), que se caracteriza por espectrometría de masas (u.m.a. = 339) y luego se usa tal cual para la siguiente reacción.

Etapa 2: Esquema de reacción



En un matraz de 250 ml de tres bocas, cubierto con lámina de aluminio para protegerlo de la luz, y equipado con un termómetro, se disuelven 5,83 g de aldehído (C) (1 eq) con 16 ml de isopropanol, con agitación. Se introducen a temperatura ambiente 1,98 g de pirrolidina. La mezcla de reacción se agita durante 10 minutos y entonces se añaden 1,89 g (1,13 eq) de ácido acético.

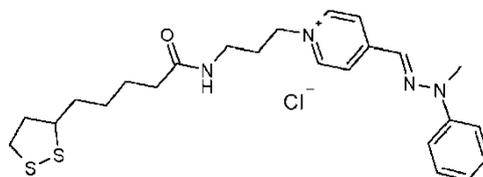
Se añaden a la mezcla de reacción 9,6 g del compuesto (B), obtenido en la etapa 1 (2 eq). Después de 10 minutos de reacción, la disolución se vuelve roja. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante la noche y entonces se calienta a 60 °C durante 72 horas. La mezcla de reacción se enfría, se tritura (10 minutos) y entonces se filtra. El precipitado se lava con 2 x 70 ml de AcOEt y entonces se seca bajo alto vacío a 35 °C sobre P₂O₅ hasta masa constante, dando una masa de m = 12,2 g, en forma de cristales rojo mate.

Los análisis están de acuerdo con el producto esperado **(1)**

EM/CL m/z: 530, λ_{máx} = 474 nm

Punto de fusión = 137 °C

Ejemplo 2: Método de teñido - compuesto [2]



[2]

II - EJEMPLO DE TEÑIDO**Ejemplo 1: Método de teñido - compuesto [1]**

Se preparan 4 baños de teñido añadiendo 0,1 mmoles del compuesto (1) disuelto en 18 g de la fórmula de vehículo de teñido 1, y luego 2 g de disolución 2:

Vehículo de teñido 1	
Natrosol 250MR hidroxietilcelulosa	0,72 g
CG110 C8/C10 (50:50) alquilhidroxietilcelulosa	5 g
Alcohol bencílico	4 g
Polietilenglicol 400	4 g
Agua	c.s. 100 g

5

Disolución 2		
	Agua	DULCIA™ DV2*
Baños 1, 2 y 4	2 g	
Baño 3		2 g
* contiene un agente reductor: ácido tioglicólico en una proporción de 9,9 % en g		

Se añaden dos muestras de 1 g a cada baño (pelo marrón castaño natural de origen japonés, con un nivel de tono de 4), a 5 g de composición para 1 g de pelo. Las muestras se mantienen en los baños a temperatura ambiente durante 30 minutos.

- 10
- Se aclaran con agua las muestras del baño 1 y luego se secan al aire (control).
 - Se estrujan las muestras del baño 2 y luego se pasan a través de un alisador de pelo (5 aplicaciones de 5 segundos durante toda la longitud de la muestra, se repite dos veces), se aclaran con agua y luego se secan al aire (control).
- 15
- Se bañan las muestras del baño 3 en un baño (20 ml) de fijador DULCIA® (L'Oréal) durante 5 minutos, se aclaran con agua y luego se secan al aire (control).
 - Se estrujan las muestras del baño 4 y luego se someten a exposición a luz UV-A durante 1 hora, se aclaran con agua y luego se secan al aire (control).

II-1 - Prueba de resistencia al lavado con champú

20 Se llevó a cabo una prueba de resistencia al lavado con champú en las muestras o mechones de pelo teñido con el tinte y se obtuvieron en las condiciones descritas anteriormente.

Las muestras teñidas se sometieron a 5 lavados con champú según un ciclo que comprendía humedecer las muestras en agua, lavar con champú (L'Oréal Elsève) y aclarar con agua seguido por secado con un secador.

II-1a – Evaluación visual

Los resultados se exponen en las tablas a continuación.

25 Resultados

Se hizo una evaluación visual en el momento del primer aclarado, para estimar el rendimiento de la fijación. Los presentes inventores consideran que, cuando mayor sea el agotamiento, mejor será la fijación.

	Agotamiento durante el primer lavado con champú
Muestra teñida con el baño 1	Líquido altamente coloreado
Muestra teñida con el baño 2, calor	Líquido ligeramente coloreado
Muestra teñida con el baño 3, DULCIA™ DV2	Líquido ligeramente coloreado
Muestra teñida con el baño 4, foto-UV	Líquido coloreado

Además, no se observó diferencia visual con respecto al aspecto cosmético del pelo después del tratamiento con los métodos según la invención, con respecto a antes del tratamiento.

5 **II-1b - Evaluación espectrocolorimétrica**

Se evaluó el color de las muestras antes del teñido; entonces, después del teñido/antes del lavado; luego después del teñido/después de lavados sucesivos. El color de las muestras se mide usando el espectrocolorímetro Minolta CM2600d (componentes especulares incluidos, ángulo de 10°, iluminador D65) en el sistema CIEL*a*b*. En este sistema, L* representa la intensidad del color, a* indica el eje de color verde/rojo, y b* indica el eje de color azul/amarillo.

Cuanto más bajo sea el valor de L, más oscuro o más intenso es el color. Cuanto más alto sea el valor de a*, más rojo será el matiz, y cuando más alto sea el valor de b*, más amarillo será el matiz.

La variación en el teñido entre las muestras antes y después de los lavados sucesivos se mide por (ΔE) según la siguiente ecuación:

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

En esta ecuación, L*, a* y b* representan los valores medidos después de los lavados sucesivos, y L₀*, a₀* y b₀* representan los valores medidos antes del lavado.

Cuando más alto sea el valor de ΔE, mayor será la diferencia en el color entre la muestra antes y después de lavar, que muestra una baja resistencia al lavado.

Los resultados colorimétricos obtenidos se dan en la siguiente tabla.

	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔE* antes/ después de los lavados con champú
Oscuro, muestra de referencia de TL 4 (control)	17,69	2,38	2,47	-
Muestra de TL 4 del baño 1/1 lavado	18,72	5,99	5,29	1,28
Muestra de TL 4 del baño 1/5 lavados	18,77	5,13	4,33	
Muestra de TL 4 del baño 3/1 lavado	19,41	8,33	7,05	0,72
Muestra de TL 4 del baño 3/5 lavados	19,47	7,71	6,69	
Muestra de TL 4 del baño 2/1 lavado	18,29	5,94	5,58	1,41
Muestra de TL 4 del baño 2/5 lavados	19,25	5,53	4,63	

Los resultados de ΔE de la tabla anterior muestran que la variación en el color entre las muestras tratadas con los compuestos de la fórmula (I) según la invención no es significativa incluso después de 5 lavados sucesivos. Los compuestos de la fórmula (I) son, por tanto, muy firmes. Estos resultados se confirmaron por los resultados de reflectancia (véase más adelante).

II-2 - Evaluación del aclarado óptico por reflectancia

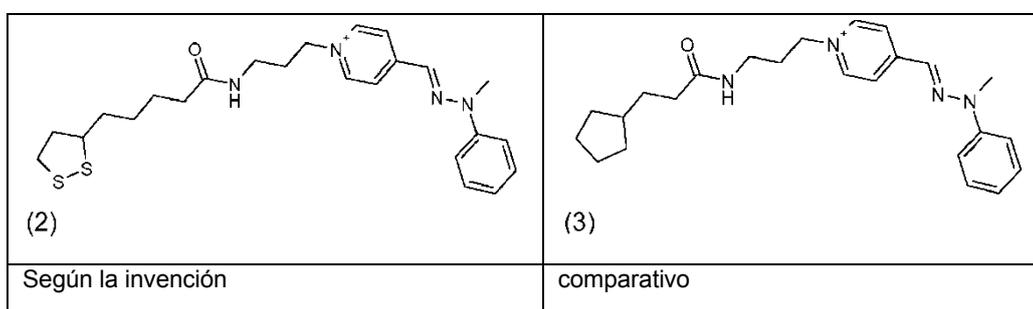
Se expresó el rendimiento de aclarado de las composiciones según la invención en función de la reflectancia del pelo. Esta reflectancia se compara con la reflectancia de una muestra de pelo no tratado con un nivel de tono TL4.

5 La reflectancia se mide por medio de un espectrofotocolorímetro KONIKA-MINOLTA® CM 3600d, y después de la irradiación del pelo con luz visible en el intervalo de longitud de onda desde 400 hasta 700 nanómetros.

El gráfico muestra el efecto del aclarado óptico (y el efecto de remanencia después de 5 lavados) (véase la Fig. 1).

10 Se observa, en primer lugar, que la reflectancia de una muestra de pelo tratado con una composición según la invención es notablemente superior a la del pelo no tratado en el sector de longitud de onda por encima de 560 nm. Las muestras tratadas con los compuestos de la invención, por tanto, parecen más claras que la muestra de control de TL4, incluso después de 5 lavados con champú. Estos resultados muestran que los tintes presentan alta tenacidad con respecto a los lavados con champú.

Ejemplo 2: Método de teñido - compuesto [2]



15 Se preparan 2 baños de teñido añadiendo 0,1 mmol de compuesto [2] o compuesto (3) (comparativo) disuelto en 18 g de la fórmula de vehículo de teñido 1, y entonces 2 g de disolución 2:

Vehículo de teñido 1	
Natrosol 250MR hidroxietilcelulosa	0,72 g
CG110 C8/C10 (50:50) alquilhidroxietilcelulosa	5 g
Alcohol bencílico	4 g
Polietilenglicol 400	4 g
Agua	c.s. 100 g

Disolución 2	
Baño 4	2 g de H ₂ O

20 Se añaden dos muestras de 1 g a cada baño (90 % de pelo blanco natural), a 5 g de composición para 1 g de pelo. Las muestras se mantienen en los baños a temperatura ambiente durante 30 minutos y durante la coloración se exponen a luz UV. Las muestras se aclaran con agua y luego se secan al aire antes del lavado con champú.

Prueba de resistencia al lavado con champú

Se llevó a cabo una prueba de resistencia al lavado con champú como se describe en el presente documento antes, pero con los tintes [2] y [3] en pelo blanco natural.

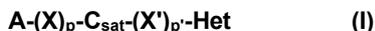
Resultados espectrocolorimétricos

	ΔE (después de 5 lavados)
Compuesto [2] Según la invención	4,47
Comparativo	7,45

5 Los resultados de ΔE de la tabla anterior muestran que la variación en el color entre las muestras tratadas con el compuesto (2) según la invención es significativamente menor después de 5 lavados sucesivos. El compuesto (2) es, por tanto, más resistente al lavado con champú.

REIVINDICACIONES

1. Método de teñido de materiales queratinosos, en el que dichos materiales han aplicado a ellos una composición de coloración apropiada que comprende uno o más tintes de la fórmula (I) a continuación:

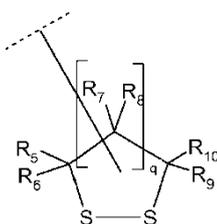


5 sales de ácido orgánico o inorgánico, isómeros ópticos y sus isómeros geométricos, y sus solvatos, tales como hidratos;

en cuya fórmula (I):

➤ **A** representa un radical que contiene al menos un cromóforo catiónico o no catiónico;

10 ➤ **Het** representa un radical de disulfuro heterocíclico tal como el de la fórmula (II) que se conecta al resto de la molécula por uno de los sustituyentes R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 o R_{10} , o dicho radical se conecta al resto de la molécula directamente por uno de los átomos de carbono del radical heterocíclico en la posición alfa o beta o, cuando q es 2 o 3, en la posición gamma, en cuyo caso uno de los sustituyentes R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 o R_{10} está ausente: en cuya fórmula (II):



(II)

15 ▪ R_5 , R_6 , R_9 y R_{10} , que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado de: i) alquilo (C_1-C_8), ii) arilo, iii) hidroxilo, iv) (di)(alquil) (C_1-C_8)amino, v) alcoxi (C_1-C_8), vi) (poli)hidroxialquilo (C_1-C_8), vii) (di)(alquil) (C_1-C_8)aminoalquilo (C_1-C_8), viii) carboxilo, ix) carboxialquilo (C_1-C_3), x) (di)(alquil) (C_1-C_8)aminocarbonilalquilo (C_1-C_8), y xii) (alquil) (C_1-C_8) carbonil(alquil) (C_1-C_8)aminoalquilo (C_1-C_8);

20 ▪ R_7 y R_8 , que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado de: i) alquilo (C_1-C_8), ii) arilo, iii) hidroxilo, iv) (di)(alquil) (C_1-C_8)amino, v) alcoxi (C_1-C_8), vi) (poli)hidroxialquilo (C_1-C_8), vii) (di)(alquil) (C_1-C_8)aminoalquilo (C_1-C_8), viii) carboxilo, ix) carboxialquilo (C_1-C_8), x) (di)(alquil) (C_1-C_8)aminocarbonilalquilo (C_1-C_8), y xii) (alquil) (C_1-C_8)-carbonil(alquil) (C_1-C_8)aminoalquilo (C_1-C_8);

▪ q representa un número entero entre 1 y 3, ambos incluidos;

25 con la condición de que cuando q sea 2 o 3, los grupos R_7 y R_8 pueden ser idénticos o diferentes entre sí;

➤ **X** y **X'**, que son idénticos o diferentes, representan:

◦ una cadena de hidrocarburo C_1-C_{30} saturada o insaturada, lineal o ramificada, que está opcionalmente interrumpida y/u opcionalmente terminada en uno o ambos de sus extremos por uno o más grupos divalentes o sus combinaciones seleccionado de:

30 - $-N(R)-$; $-N^+(R)(R')$, Q^- ; $-O-$; $-S-$; $-C(O)-$; $-S(O)_2-$, donde R y R' , que son idénticos o diferentes, se seleccionan de un átomo de hidrógeno y un radical alquilo C_1-C_4 , hidroxialquilo y aminoalquilo, y Q^- representa un contraión aniónico;

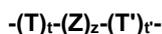
35 - un radical (hetero)cíclico condensado o no condensado, saturado o insaturado, aromático o no aromático, que opcionalmente comprende uno o más heteroátomos idénticos o no idénticos y opcionalmente sustituidos;

◦ un grupo divalente o su combinación seleccionado de: $-N(R)-$; $-N^+(R)(R')$, Q^- ; $-O-$; $-S-$; $-C(O)-$; $-S(O)_2-$, donde R , R' y Q^- son como se han definido anteriormente;

➤ **p** y **p'**, que son idénticos o diferentes, representan un número entero 0 o 1; y

40 ➤ **C_{sat}** representa una cadena de alquilenos C_1-C_{18} opcionalmente cíclica, opcionalmente sustituida, lineal o ramificada.

2. Método de teñido según la reivindicación precedente, en el que el tinte de la fórmula (I) es tal que p es 1, X y X', que son idénticos o diferentes, representan la siguiente secuencia:



estando dicha secuencia conectada en la fórmula (I) del siguiente modo:



en cuya secuencia:

➤ T y T', que son idénticos o diferentes, representan uno o más radicales o sus combinaciones seleccionados de: -S(O)₂-; -O-; -S-; -N(R)-; -N⁺(R)(R')-; Q⁻; -CO-; donde R y R', que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₁-C₄ o arilalquilo (C₁-C₄) y Q' representa un

10 contraión aniónico; y un radical de heterocicloalquilo o heteroarilo catiónico o no catiónico;

➤ los índices t y t', que son idénticos o diferentes, son 0 o 1;

➤ Z representa:

15 - (CR₁R₂)_m- donde m es un número entero entre 1 y 8 y R₁ y R₂, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquil C₁-C₄-amino o dialquil C₁-C₄-amino, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno que los lleva, un heterociclo que contiene desde 5 hasta 7 miembros, que opcionalmente comprende otro heteroátomo diferentes o no de nitrógeno;

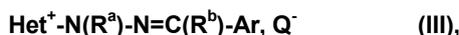
- (CH₂CH₂O)_q- o -(OCH₂CH₂)_q- en los que q es un número entero entre 1 y 15, o

20 - un radical arilo, alquilarilo o arilalquilo en el que el radical alquilo es C₁-C₄ y el radical arilo es preferentemente C₆, estando opcionalmente sustituido con al menos un grupo SO₃M, donde M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio que está sustituido por uno o más radicales alquilo C₁-C₁₈ idénticos o no idénticos, lineales o ramificados, que opcionalmente llevan al menos un hidroxilo; y

➤ z es 0 o 1.

25 3. Método de teñido según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tinte de la fórmula (I) es tal que A se selecciona de los cromóforos derivados de i) tintes (poli)azoicos tales como tintes (di)azoicos; ii) tintes de hidrazono; iii) tintes de (poli)metina tales como estililos y iv) tintes de antraquinonas.

4. Método de teñido según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tinte de la fórmula (I) es tal que A deriva de cromóforos catiónicos de hidrazono de las fórmulas (III) y (III'), azoicos (IV) y (IV') y diazoicos (V):



y



fórmulas (III), (III'), (IV), (IV') y (V) en las que:

- Het⁺ representa un radical de heteroarilo catiónico, especialmente un radical catiónico endocíclico tal como imidazolio, indolio, o piridinio, potencialmente sustituido especialmente por al menos un grupo alquilo (C₁-C₈) tal como metilo;

40 - Ar⁺ representa un radical arilo, tal como grupo fenilo o naftilo, con carga catiónica exocíclica, especialmente amonio, más especialmente trialquil (C₁-C₈)amonio tal como trimetilamonio;

- Ar representa un grupo arilo, especialmente fenilo, posiblemente sustituido, preferentemente por al menos un electrodonante tal como i) alquilo (C₁-C₈) potencialmente sustituido, ii) alcoxi (C₁-C₈) potencialmente sustituido, iii) (di)(alquil) (C₁-C₈)amino potencialmente sustituido en grupo(s) alquilo por uno o más grupos hidroxilo, iv) arilalquil (C₁-C₈)amino, v) N-alquil (C₁-C₈)-N-arilalquil (C₁-C₈)amino potencialmente sustituido o Ar representa un grupo julolidina;

45

- **Ar'** representa un (hetero)arileno divalente potencialmente sustituido tal como fenileno, especialmente para-fenileno, o naftaleno, potencialmente sustituido, especialmente por uno o más grupos seleccionados de alquilo (C₁-C₈), hidroxilo y alcoxi (C₁-C₈);
- **Ar''** representa un grupo (hetero)arilo potencialmente sustituido tal como fenilo o pirazolilo potencialmente sustituido, preferentemente por uno o más grupos seleccionados de alquilo (C₁-C₈), hidroxilo, (di)(alquil) (C₁-C₈)amino, alcoxi (C₁-C₈) y fenilo;
- **R^a** y **R^b**, que son idénticos o diferentes, representan un hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₈) potencialmente sustituido, especialmente por un grupo hidroxilo,
- o sustituyente **R^a** con un sustituyente de radical **Het⁺** y/o **R^b** con un sustituyente de radical **Ar** que posiblemente forma, con el átomo al que están unidos, un (hetero)cicloalquilo;
- particularmente **R^a** y **R^b** representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄) posiblemente o potencialmente sustituido con grupo(s) hidroxilo;
- **Q'** representa un contraión aniónico orgánico o inorgánico tal como halógeno o alquilsulfato;
- con la condición de que (III), (III'), (IV), (IV') o (V) se una en el tinte de la fórmula (I) por **Het⁺**, **Ar⁺**, **Ar** o **Ar''**.

5. Método de teñido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el tinte de la fórmula (I) es tal que **p** es 1, y **A** representa un cromóforo fluorescente tal como: **W-C(R^c)=C(R^d)-Ar'** o **W'-C(R^c)=C(R^d)-Ar**, donde:

- **W** es un radical monovalente que representa un heterociclo o un heteroarilo, que comprende un amonio cuaternario que se sustituye opcionalmente por un alquilo C₁-C₈ que se sustituye opcionalmente en particular por uno o más grupos hidroxilo;
- **W'** es un radical divalente que representa un heterociclo o heteroarilo como se define para **W**;
- **Ar** representa un radical arilo de 5 o 6 miembros de tipo fenilo o un sistema aromático bicíclico de tipo naftilo, opcionalmente sustituido i) por uno o más átomos de halógeno; ii) por uno o más grupos alquilo; iii) por uno o más grupos hidroxilo; iv) por uno o más grupos alcoxi; v) por uno o más grupos hidroxialquilo; vi) por uno o más grupos amino o (di)alquilamino, donde el resto alquilo C₁-C₄ se sustituye opcionalmente por uno o más hidroxilos, tales como (di)hidroxiletilamino; vii) por uno o más grupos acilamino; o viii) por uno o más grupos heterocicloalquilo o heteroarilo de 5 o 6 miembros;
- **Ar'** es un radical divalente que representa un radical arilo como se define para **Ar**; y
- **R^c** y **R^d**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄.

6. Método de teñido según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tinte de la fórmula (I) es de la fórmula (I')



en cuya fórmula (I'):

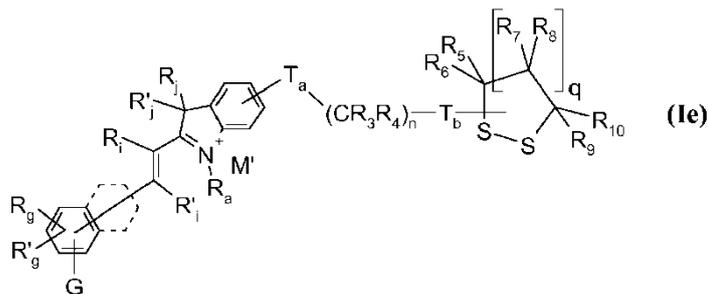
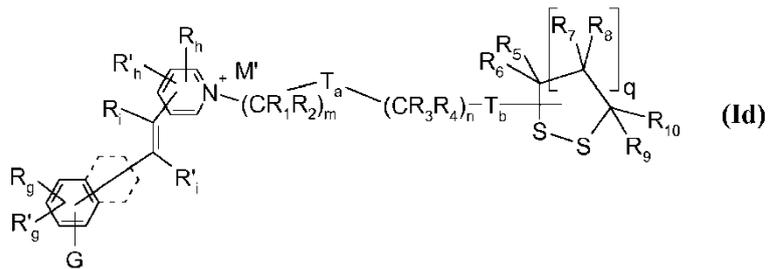
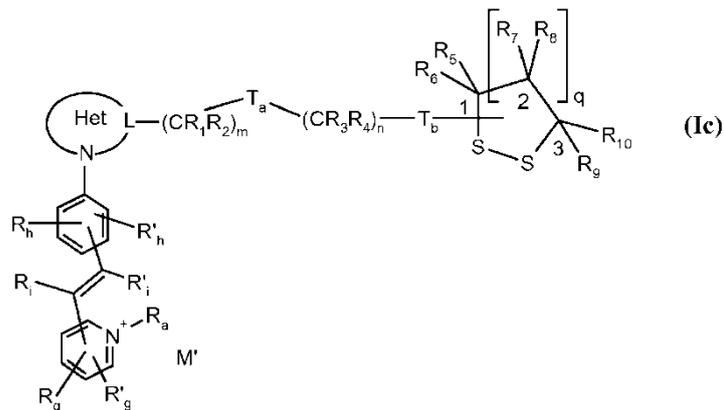
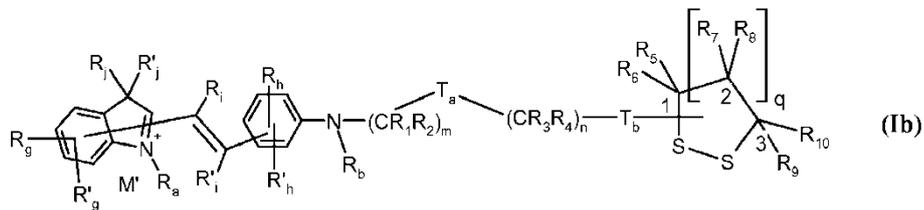
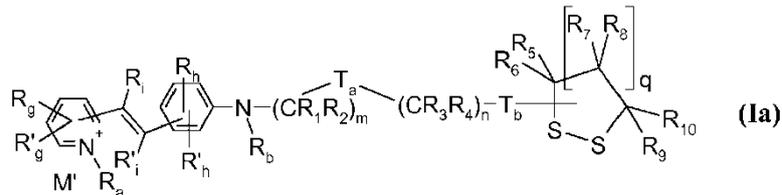
- **Het** representa un radical de disulfuro heterocíclico de la fórmula (II) como se define en la reivindicación 1;
- **A** deriva de cromóforos catiónicos de hidrazono de las fórmulas (III) y (III'), azoicos (IV) y (IV') y diazoicos (V) como se define en la reivindicación 4 o representa un cromóforo fluorescente **W-C(R^c)=C(R^d)-Ar'** o **W'-C(R^c)=C(R^d)-Ar**, como se define en la reivindicación 5,
- **z** es 0 o 1;
- **t** y **t'**, que son idénticos o diferentes, son 0 o 1; y
- **T** representa i) un grupo amino -N(R)- donde R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₁-C₄ o arilalquilo (C₁-C₄), o ii) un grupo heterocicloalquilo divalente opcionalmente sustituido;
- **T_a** y **T_b**, que son idénticos o diferentes, representan uno o más radicales o sus combinaciones seleccionados de -S(O)₂-, -O-, -S-, -N(R)-, -N⁺(R)(R^o)-, M⁺, -C(O)-, donde R y R^o, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄; o un radical arilalquilo (C₁-C₄), y M⁻ representa un contraión aniónico orgánico o inorgánico tal como haluro, preferentemente con T_a representando un enlace σ covalente o un grupo -N(R)- y T_b representando un enlace σ covalente o un grupo seleccionado de un radical -O-, -C(O)-, -N(R)-, o una combinación de los mismos, donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄ tal como metilo;

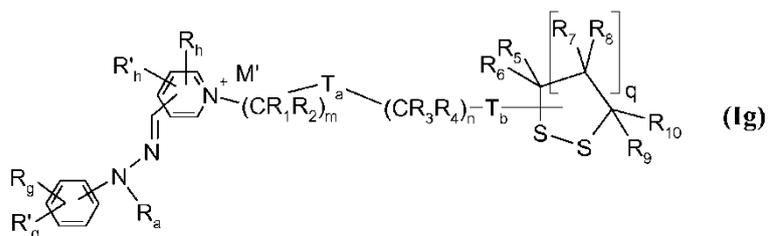
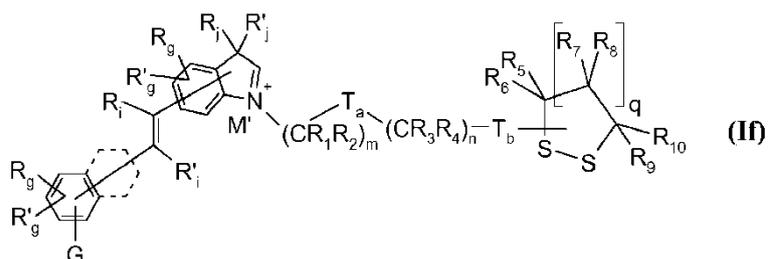
y

- estando T_a preferentemente en la posición para en Ar o Ar', con respecto a la función de olefina $-C(R^c)=C(R^d)-$

7. Método de teñido según cualquiera de las reivindicaciones 5 y 6, en el que el tinte de la fórmula (I) es tal que **W** representa un grupo seleccionado de imidazolio, piridinio, benzopiridinio, bencimidazolio, quinolinio, indolinio y pirazolio, que se sustituye opcionalmente.

8. Método de teñido según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tinte de la fórmula (I) se selecciona de los compuestos (Ia) a (Ig) a continuación:





y sus sales de ácido orgánico o inorgánico, isómeros ópticos e isómeros geométricos, y los solvatos tales como hidratos;

5 en cuyas fórmulas (Ia) a (Ig):

- **G** representa un grupo $-NR_cR_d$ o un grupo alcoxi C_1-C_6 ;
- **R_a** representa un grupo alquilo C_1-C_6 opcionalmente sustituido;
- **R_b** representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_6 opcionalmente sustituido;
- **R_c** y **R_d**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo arilalquilo (C_1-C_4), alcoxi C_1-C_6 o un grupo alquilo C_1-C_6 opcionalmente sustituido; **R_c** y **R_d** representan preferentemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_3 que se sustituye opcionalmente por i) un grupo hidroxilo, ii) amino, iii) (di)alquil C_1-C_3 -amino, o iv) amonio cuaternario $(R'')(R''')(R''''N)^{+}$;

o dos radicales **R_c** y **R_d** adyacentes llevados por el mismo átomo de nitrógeno forman juntos un grupo heterocíclico o heteroarilo;

15 particularmente **R_c** y **R_d** representan grupos idénticos, y preferentemente **R_c** y **R_d** representan un alquilo C_1-C_3 que se sustituye opcionalmente por un grupo hidroxilo, tal como metilo, hidroxietilo y 2-hidroxipropilo;

- **R_g**, **R'_g**, **R_h** y **R'_h**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo amino, alquil C_1-C_4 -amino, dialquil C_1-C_4 -amino, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi C_1-C_4 , (poli)hidroxialcoxi C_2-C_4 , alquilcarboniloxi, alcocarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo, o un radical alquilo C_1-C_{16} que se sustituye opcionalmente por un grupo seleccionado de alcoxi C_1-C_{12} , hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquil C_1-C_4 -amino y dialquil C_1-C_4 -amino, o los dos radicales alquilo llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo que contiene desde 5 hasta 7 miembros y que opcionalmente comprende otro heteroátomo, que es idéntico o diferente del átomo de nitrógeno; preferentemente **R_g**, **R'_g**, **R_h** y **R'_h** representan un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquilo C_1-C_3 ;

• o dos grupos **R_g** y **R'_g**; **R_h** y **R'_h**; llevados por dos átomos de carbono adyacentes, forman juntos un sistema cíclico benzo o indeno o un grupo heterocicloalquilo condensado o heteroarilo condensado; estando el sistema cíclico benzo, indeno, heterocicloalquilo o heteroarilo opcionalmente sustituido por un átomo de halógeno, un grupo amino, alquil C_1-C_4 -amino, dialquil C_1-C_4 -amino, nitro, ciano, carboxilo, hidroxilo o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi C_1-C_4 , (poli)hidroxialcoxi C_2-C_4 , alquilcarboniloxi, alcocarbonilo o alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquilsulfonilamino, un radical aminosulfonilo, o un radical alquilo C_1-C_{16} que se sustituye opcionalmente por: un grupo seleccionado de alcoxi C_1-C_{12} , hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquil C_1-C_4 -amino, dialquil C_1-C_4 -amino, o los dos radicales alquilo llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo que comprende desde 5 hasta 7 miembros y que opcionalmente comprende otro heteroátomo, que es idéntico o diferente del átomo de nitrógeno; preferentemente **R_g** y **R'_g** forman juntos un grupo benzo;

• o, cuando **G** representa $-NR_cR_d$, dos grupos **R_c** y **R'_g**; **R_d** y **R_g**; forman juntos un heterociclo o heteroarilo saturado que se sustituye opcionalmente por uno o más grupos alquilo C_1-C_6 , preferentemente un heterociclo que contiene uno o dos heteroátomos seleccionados de nitrógeno y oxígeno y que comprende entre 5 y 7 miembros;

• **R_i, R_j, R_j' y R_i'**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄; preferentemente **R_i, R_j, R_j' y R_i'** representan un átomo de hidrógeno;

5 • **R₁, R₂, R₃ y R₄**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxilo, amino, alquil C₁-C₄-amino o dialquil C₁-C₄-amino, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno que los llevan, un heterociclo que comprende desde 5 hasta 7 miembros, que opcionalmente comprende otro heteroátomo, que es diferente o no de nitrógeno; preferentemente R₁, R₂, R₃ y R₄ son átomos de hidrógeno o un grupo amino; más preferentemente R₁, R₂, R₃ y R₄ representan un átomo de hidrógeno;

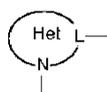
• **T_a y T_b**, que son idénticos o diferentes, representan:

10 i) o bien un enlace σ covalente;

ii) o bien uno o más radicales o sus combinaciones seleccionados de -S(O)₂-,

15 - O-, -S-, -N(R)-, -N⁺(R)(R^o)-M⁻, -C(O)-, donde R y R^o, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄; o un arilalquilo (C₁-C₄), y M⁻ representa un contraión aniónico orgánico o inorgánico tal como haluro; preferentemente T_a representa un enlace σ covalente o un grupo -N(R)- y T_b representa un enlace σ covalente o un grupo seleccionado de un radical -O-, -C(O)-, -N(R)- o una combinación de los mismos, donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄ tal como metilo;

•



20 representa un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido; L representa un átomo de carbono o un átomo de nitrógeno, el heterociclo es preferentemente monocíclico y saturado y comprende un total de dos átomos de nitrógeno y desde 5 hasta 8 miembros;

•



25 representa un grupo arilo o heteroarilo que está condensado con el anillo de fenilo; o está ausente del anillo de fenilo; cuando el anillo está presente, el anillo es preferentemente benzo; más preferentemente el anillo está ausente;

30 • **m y n**, que son idénticos o diferentes, representan un número entero entre 0 y 10, preferentemente entre 0 y 7, ambos incluidos, donde m es preferentemente entre 0 y 5, más particularmente entre 0 y 3, ambos incluidos y donde n es entre 0 y 8, ambos incluidos; más particularmente n es 0, 1, 2, 3 o 4;

• **R₅, R₆, R₉ y R₁₀**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado de: i) alquilo (C₁-C₈), iii) hidroxilo, iv) (di)(alquil) (C₁-C₈)amino, v) alcoxi (C₁-C₈), vi) (poli)hidroxialquilo (C₁-C₈), vii) (di)(alquil) (C₁-C₈)aminoalquilo (C₁-C₈), viii) carboxilo, ix) carboxialquilo (C₁-C₃), x) (di)(alquil) (C₁-C₈)aminocarbonilalquilo (C₁-C₈) y xii) (alquil) (C₁-C₈)carbonil(alquil) (C₁-C₈)aminoalquilo (C₁-C₈);

35 preferentemente **R₅** es un átomo o un grupo alquilo tal como metilo y **R₆, R₉ y R₁₀** representan átomos de hidrógeno;

40 • **R₇ y R₈**, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado de: i) alquilo (C₁-C₈), iii) hidroxilo, iv) (di)(alquil) (C₁-C₈)amino, v) alcoxi (C₁-C₈), vi) (poli)hidroxialquilo (C₁-C₈), vii) (di)(alquil) (C₁-C₈)aminoalquilo (C₁-C₈), viii) carboxilo, ix) carboxialquilo (C₁-C₈), x) (di)(alquil) (C₁-C₈)amino-carbonilalquilo (C₁-C₈) y xii) (alquil) (C₁-C₈)carbonil(alquil) (C₁-C₈)aminoalquilo (C₁-C₈);

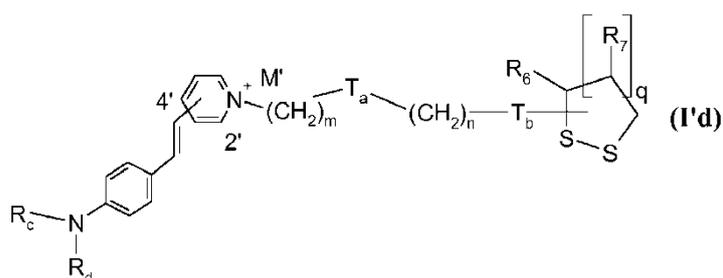
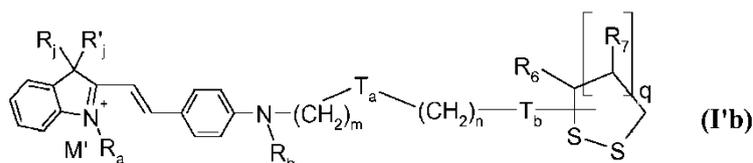
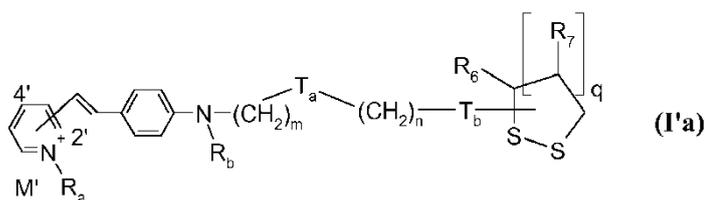
preferentemente **R₇ y R₈** representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄ tal como metilo;

• **q** representa un número entero entre 1 y 3, ambos incluidos; preferentemente q = 1; y

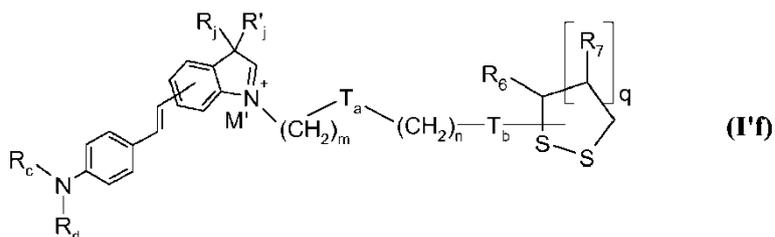
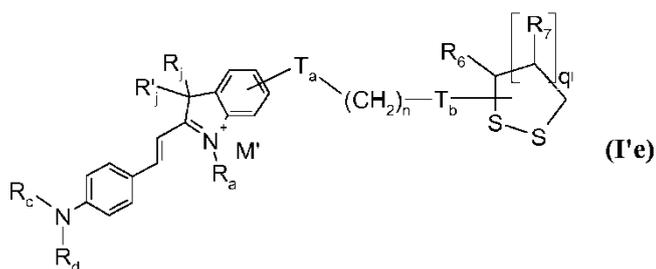
• **M'** representa un contraión aniónico orgánico o inorgánico;

45 con la condición de que el heterociclo de disulfuro se conecte al resto de la molécula directamente por el átomo de carbono, preferentemente en la posición beta con respecto a la función disulfuro de dicho heterociclo.

9. Método de teñido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 8, en el que el tinte fluorescente de la fórmula (I) se selecciona de los siguientes compuestos (I'a), (I'b), (I'd), (I'e) y (I'f):



5



en cuyas fórmulas (I'a), (I'b), (I'd), (I'e) y (I'f):

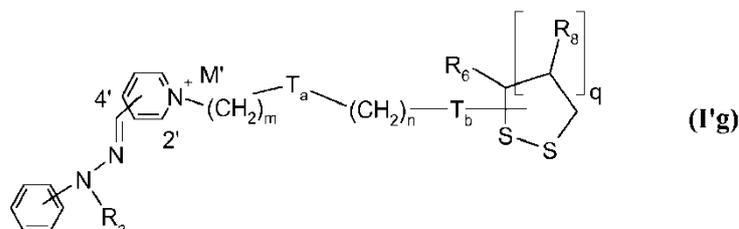
- **R_a**, **R_b**, **R_i** y **R'_j** representan un grupo alquilo C₁-C₄ tal como metilo;
- 10 ◦ **R₆** y **R₇** representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄ tal como metilo, estando **T_b** conectado directamente en el átomo de carbono en la posición alfa o beta a la función disulfuro del heterociclo;
- **m** y **n**, que son idénticos o diferentes, representan un número entero entre 0 y 7, ambos incluidos, donde m es entre 0 y 3 y donde n es 0, 1, 2, 3 o 4;
- 15 ◦ **T_a** y **T_b**, que son idénticos o diferentes, representan i) un enlace σ covalente; o ii) un grupo seleccionado de un radical -O-, -C(O)-, -N(R)- o una combinación de los mismos tal como -N(R)-C(O)-, -C(O)-N(R)-, -O-C(O)-, -C(O)-O- o -C(O)-N(R)-C(O)-, donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄; particularmente R es un átomo de hidrógeno o un metilo;
- **q** es 1, 2 o 3; particularmente q es 1;
- 20 ◦ **R_c** y **R_d** representan grupos alquilo C₁-C₃ idénticos opcionalmente sustituidos con un grupo hidroxilo, tal como metilo, hidroxietilo y 2-hidroxipropilo;

y

- **M'** representa un contraión aniónico orgánico o inorgánico;

con la condición de que en la fórmula (**I'a**) y (**I'd**) el grupo piridinio se conecte al estirilo por el átomo de carbono en la posición 2' (orto) o 4' (para).

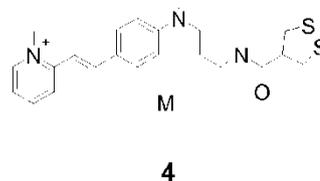
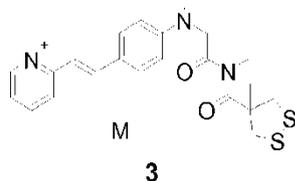
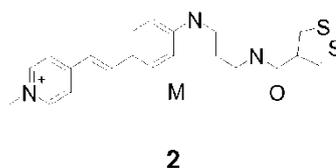
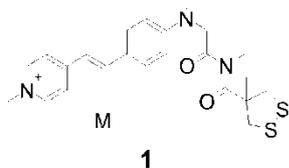
- 5 10. Método de teñido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, 6 y 8, en el que el tinte de la fórmula (**I**) se selecciona de (**I'g**) a continuación:



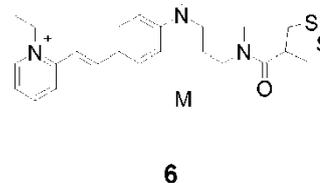
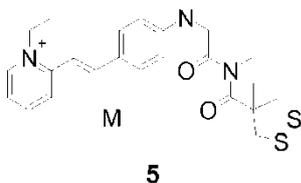
en cuya fórmula (**I'g**):

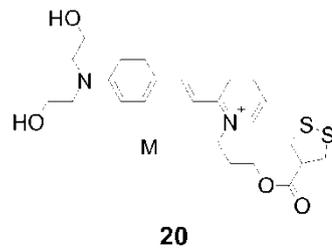
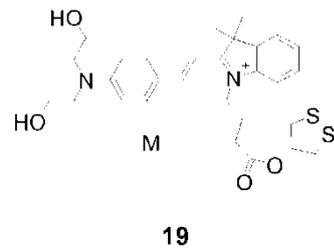
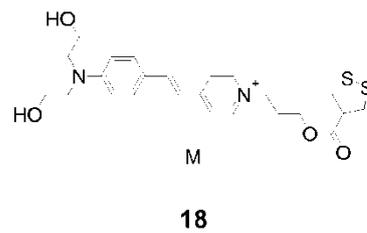
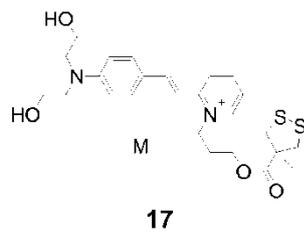
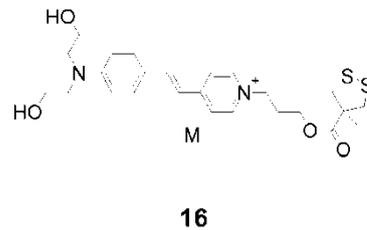
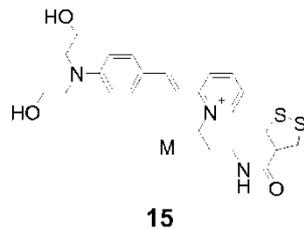
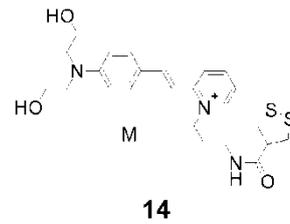
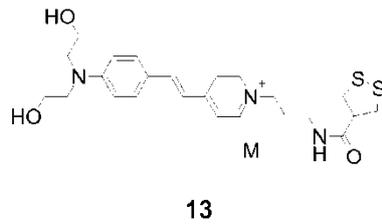
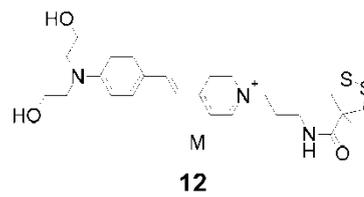
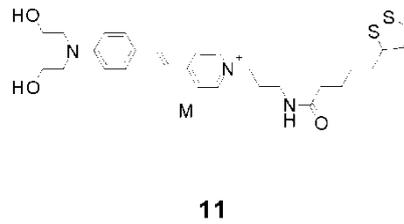
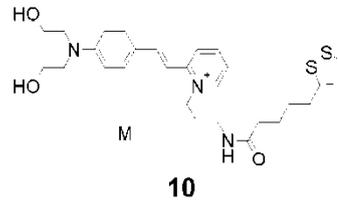
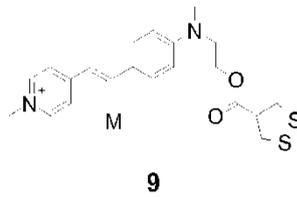
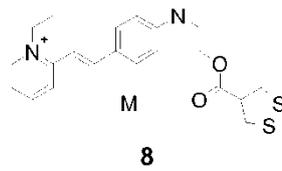
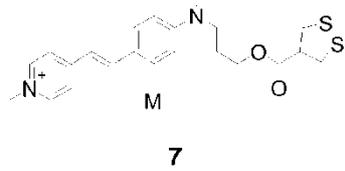
- **R_a** representan un grupo alquilo C₁-C₄ tal como metilo;
- 10 ◦ **T_a** y **T_b**, que son idénticos o diferentes, representan i) un enlace σ covalente; o ii) un grupo seleccionado de un radical -O-, -C(O)-, -N(R)- o una combinación de los mismos tal como -N(R)-C(O)-, -C(O)-N(R)-, -O-C(O)-, -C(O)-O- o -C(O)-N(R)-C(O)-, donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄; particularmente R es un átomo de hidrógeno o un metilo;
- 15 ◦ **R₆** y **R₇** representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄ tal como metilo, estando **T_b** conectado directamente en el átomo de carbono en la posición alfa o beta a la función disulfuro del heterociclo;
- **m** y **n**, que son idénticos o diferentes, representan un número entero entre 0 y 7, ambos incluidos, donde m es entre 0 y 3 y donde n es 0, 1, 2, 3 o 4;
 - **q** es 1, 2 o 3; particularmente q es 1;
 - **M'** representa un contraión aniónico orgánico o inorgánico;
- 20 con la condición de que el grupo piridinio se conecte al hidrazono por el átomo de carbono en la posición 2' (orto) o 4' (para), preferentemente 4'.

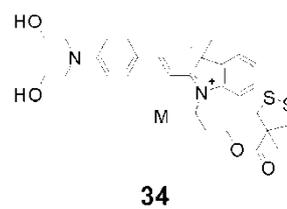
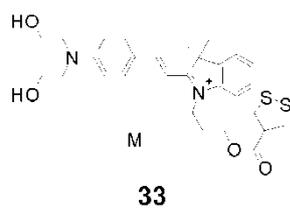
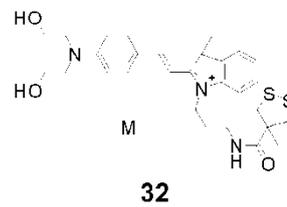
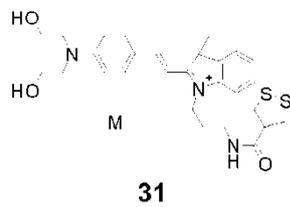
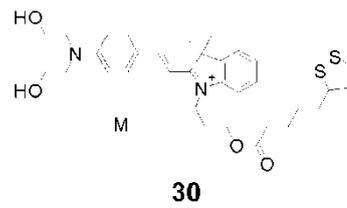
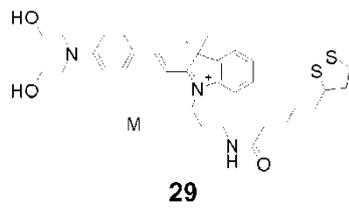
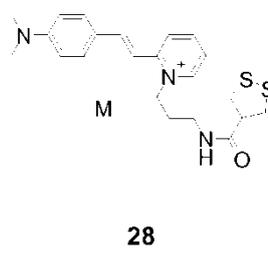
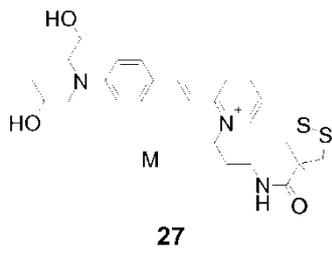
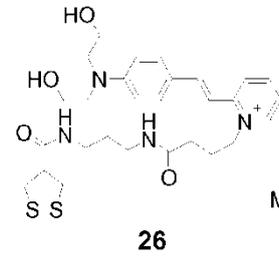
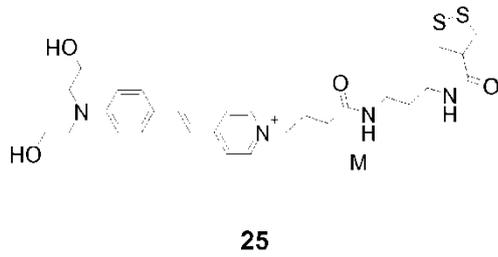
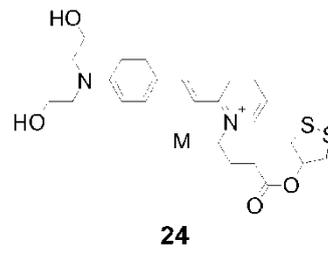
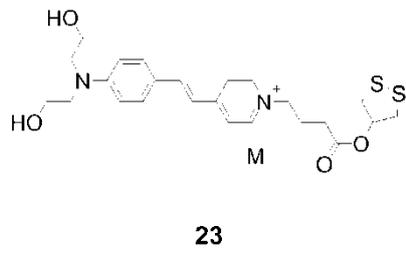
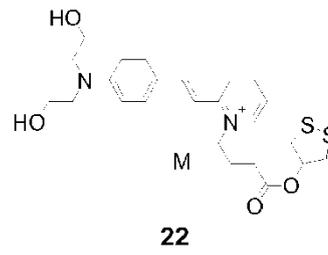
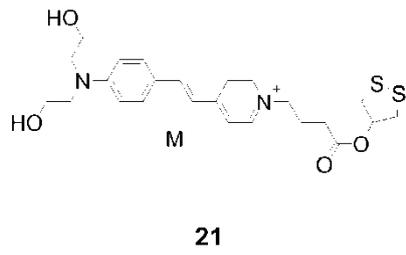
11. Método de teñido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 9, en el que el tinte fluorescente de la fórmula (**I**) se selecciona de los siguientes compuestos (**1**) a (**68**):

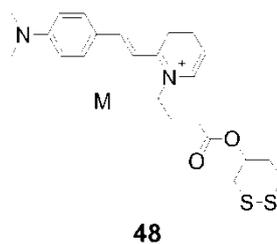
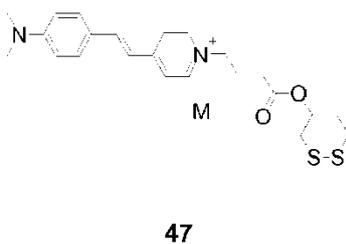
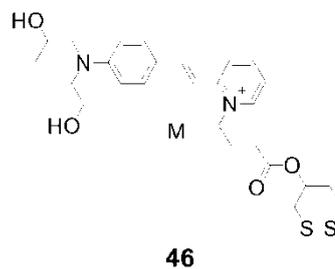
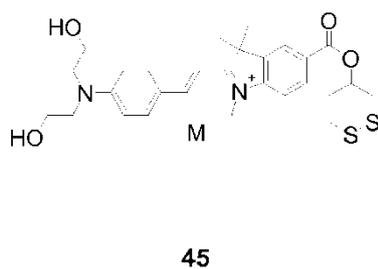
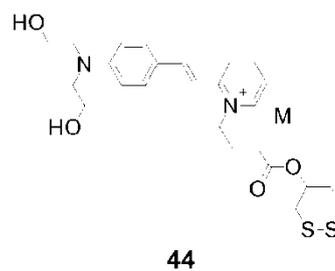
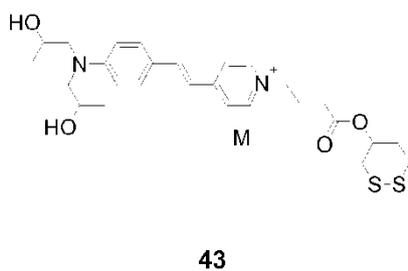
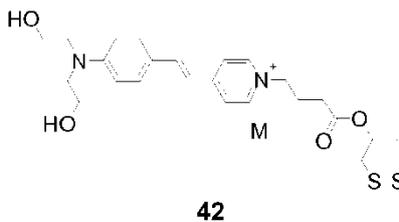
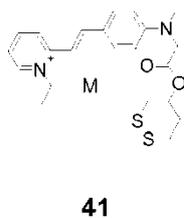
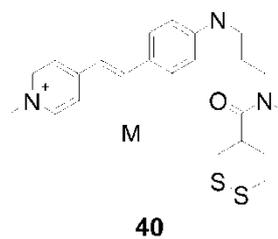
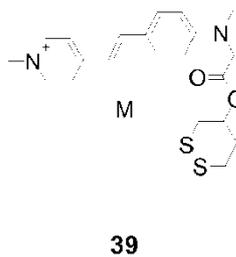
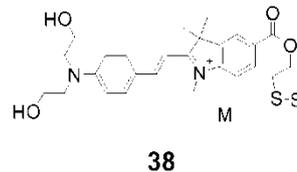
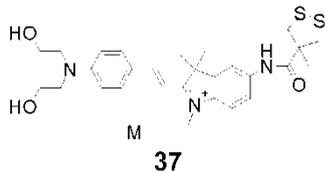
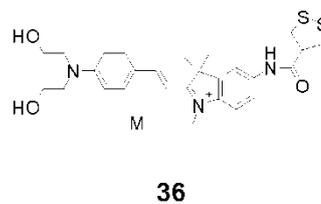
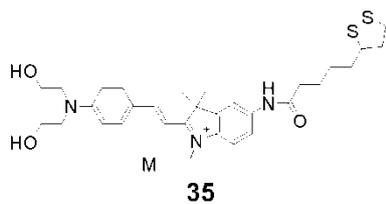


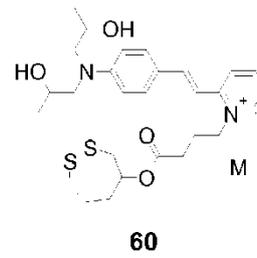
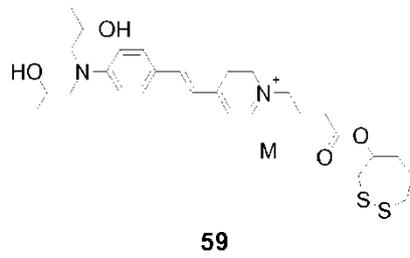
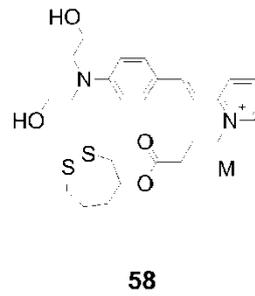
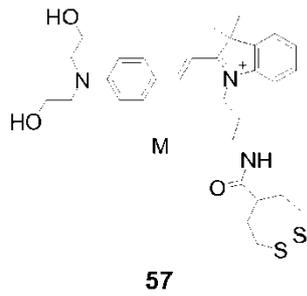
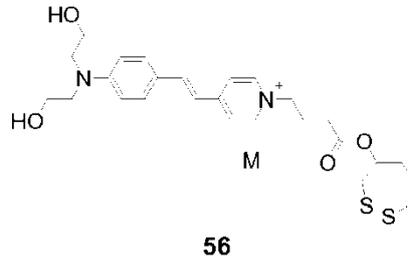
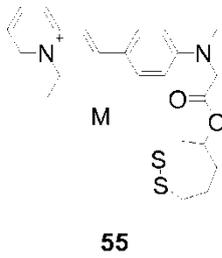
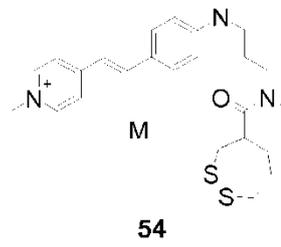
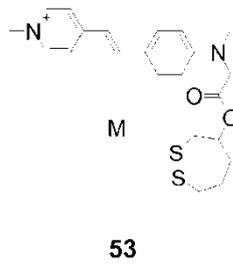
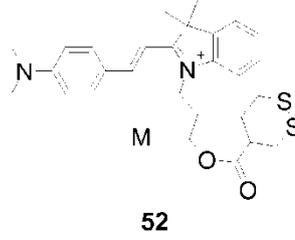
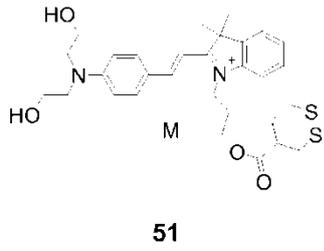
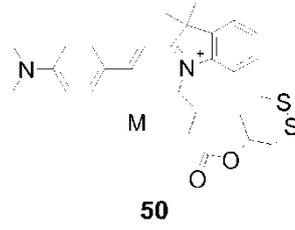
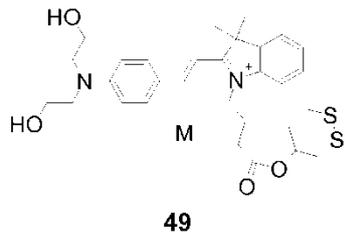
25







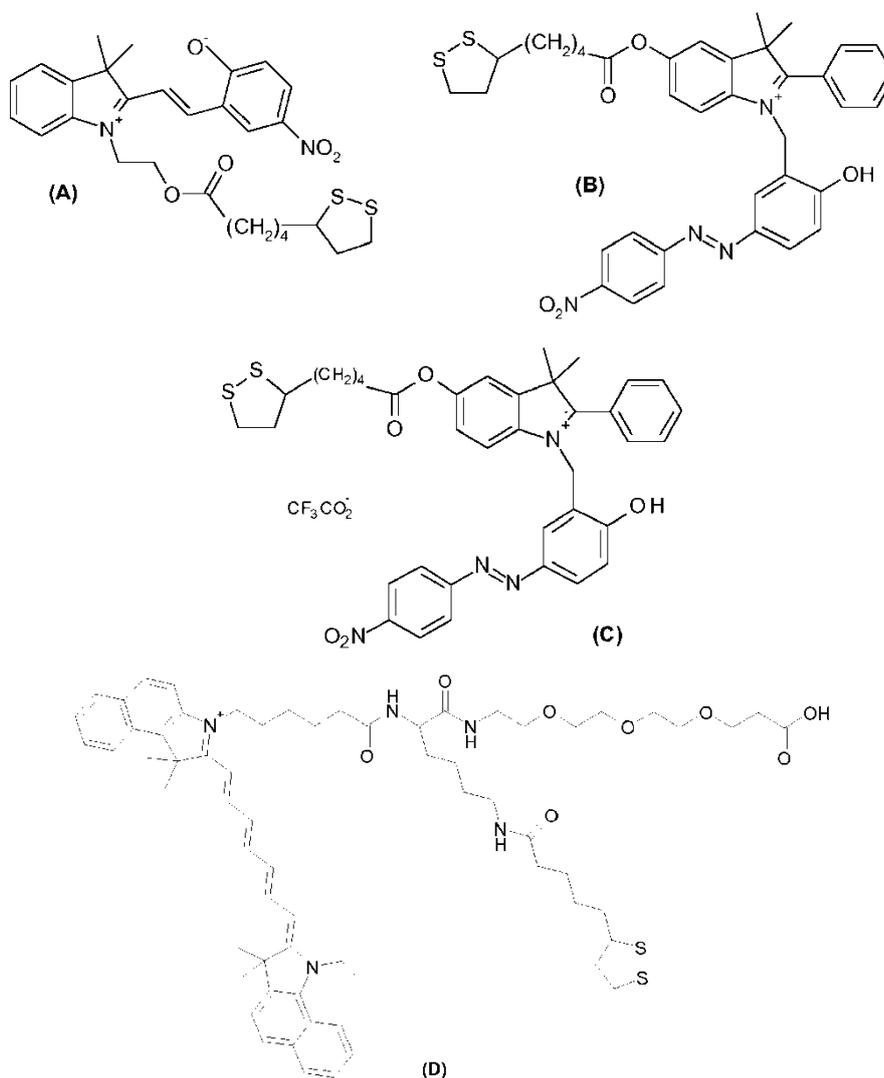




16. Método de teñido y/o aclarado según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los materiales queratinosos son fibras queratinosas oscuras que poseen un nivel de tono inferior o igual a 6, particularmente inferior o igual a 4.

5 17. Composición de coloración que comprende, en un medio cosmético apropiado, un tinte de la fórmula (I) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde **Het** representa un radical de disulfuro heterocíclico de la fórmula (II) como se define en la reivindicación 1, el radical **A** de la fórmula (I) contiene al menos un radical catiónico que es llevado por o incluido en al menos uno de los cromóforos y con la condición de que:

- el compuesto de la fórmula (I) no pueda comprender el cromóforo fluorescente riboflavina-5-monofosfato (**A**);
- el compuesto de la fórmula (I) no pueda comprender el cromóforo fluorescente (**A**) que representa un grupo indol-3-ilo o 5-metoxiindol-3-ilo; y
- 10 - el compuesto de la fórmula (I) no pueda representar los compuestos (**A**), (**B**), (**C**) o (**D**):

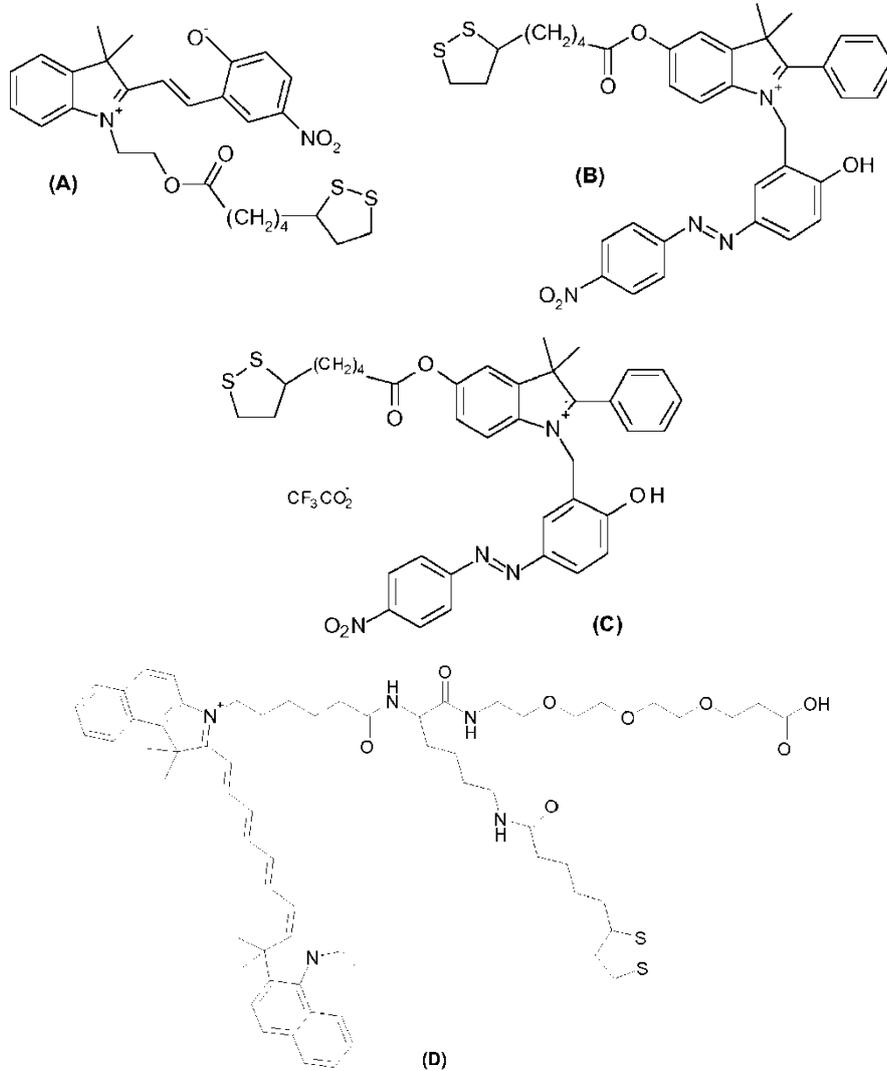


15 donde (**B**) se combina o no se combina con un punto cuántico de núcleo-envoltura de CdSe-ZnS, CdTe-ZnS, CdSe-ZnSe o CdTe-ZnSe; (**C**) se combina o no se combina con un punto cuántico de núcleo-envoltura de CdSe-ZnS.

18. Composición según la reivindicación precedente, en la que el tinte de la fórmula (I) está presente en una cantidad de entre 0,001 y 50 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

20 19. Tinte de la fórmula (I) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde **Het** representa un radical de disulfuro heterocíclico de la fórmula (II) como se define en la reivindicación 1, el radical **A** de la fórmula (I) contiene al menos un radical catiónico que es llevado por o incluido en al menos uno de los cromóforos, y con la condición de que:

- el compuesto de la fórmula (I) no pueda comprender el cromóforo fluorescente riboflavina-5-monofosfato (A);
- el compuesto de la fórmula (I) no pueda comprender el cromóforo fluorescente (A) que representa un grupo indol-3-ilo o 5-metoxiindol-3-ilo; y
- el compuesto de la fórmula (I) no pueda representar los compuestos (A), (B), (C) o (D):



5

donde (B) se combina o no se combina con un punto cuántico de núcleo-envoltura de CdSe-ZnS, CdTe-ZnS, CdSe-ZnSe o CdTe-ZnSe; (C) se combina o no se combina con un punto cuántico de núcleo-envoltura de CdSe-ZnS.

10

20. Uso de tintes de la fórmula (I) como se define en las reivindicaciones 1 a 12 para el teñido y/o aclarado de materiales queratinosos humanos tales como fibras queratinosas humanas, especialmente fibras oscuras con un nivel de tono inferior a 6, preferentemente inferior o igual a 4.

Fig. 1/1

